Keteniumverbindungen und andere Condensationsprodukte aus Säurehaloiden und deren Abkömmlinge.

Anwendung der Tertiärbasen-Reaktion auf das Adipinchlorid.

⓪ ⓪ ⓪

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Moritz Miller aus Riedlingen a. D.
Württbg.

⓪ ⓪ ⓪

ACAD. MED. BIBL.

Plieningen,
Druck von Friedrich Find
1912.

Von der Fakultät angenommen am 7. Februar 1912.

Meiner lieben Mutter in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. E. Wedekind

im chemischen Laboratorium zu Tübingen begonnen und im chemischen Institut der Universität Strassburg zu Ende geführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet,

Herrn Professor Dr. E. Wedekind

meinen gebührenden Dank auszusprechen für die Unterstützung, die er mir dabei zu Teil werden liess.

Gleichzeitig spreche ich

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus und Herrn Professor Dr. Joh. Thiele

meinen Dank aus für das mir entgegengebrachte Wohlwollen während meiner Tübinger und Strassburger Studienzeit aus.

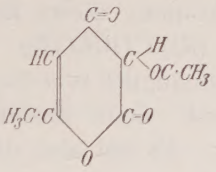
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552714_0130

Theoretischer Teil.

Die Tertiärbasenreaktion, — abgekürzte Bezeichnung für die bei der Einwirkung von Tertiärbasen auf starke Säurehaloide vorgehenden Umsetzungen — führt entweder zu carbocyclischen Verbindungen, zu Cyclobutanderivaten[1]), durch Vermittlung der zunächst entstehenden Ketene oder aber zu heterocyclischen Verbindungen und zwar zu Pyrononen.

Der erste Abkömmling dieser Reihe, der durch innere Condensation eines Säurehaloides erhalten wurde, war die Dehydracetsäure aus Acetylchlorid und Triaethylamin oder Pyridin[2]). Die seinerzeit ausgesprochene Vermutung, dass diese Reaktion über das durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus einem Molekül Acetylchlorid entstehende Produkt gehe, ist inzwischen durch die Arbeit von *Staudinger* und *Klever*[3]) über das einfachste Keten C_2H_2O bestätigt worden. Dieses polymerisiert sich tatsächlich unter dem Einfluss von Tertiärbasen, wie Triaethylamin und Pyridin zu Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$, Methylacetylpyronon:

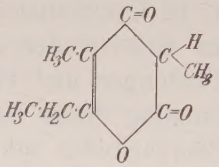


[1]) E. Wedekind und W. Weisswange Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1631 (1906).

[2]) E. Wedekind Annal. d. Chem. 323, 247 (1902).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 297 (1908) vgl. auch Wilsmore, Jour. chem. Soz. 91, 1939 (1907).

Ein weiteres Pyronon haben dann *E. Wedekind* und *J. Haeussermann* [1]), aus dem Chlorid der Propionsäure erhalten. Dasselbe besitzt aber nicht wie das Acetylchlorid-Condensationsprodukt (Dehydracetsäure) die vierfache Molekulargrösse, sondern nur die dreifache Molgrösse [2]) des zunächst entstehenden Monomethylketens [3]) C_3H_4O, dessen intermediäre Bildung angenommen werden könnte. Dieses Reaktionsprodukt aus Propionylchlorid und Triaethylamin ist von *E. Wedekind* und *J. Haeussermann* als ein α'-Aethyl-β-β'dimethylpyronon



angesprochen worden. Derartige einfache Pyrononhomologe waren bisher noch nicht bekannt, so dass eine Entscheidung durch direkten Vergleich der Eigenschaften nicht möglich war. Es ist aber inzwischen gelungen, weitere ähnliche Pyrononabkömmlinge darzustellen und näher zu untersuchen.

In Gemeinschaft mit *W. Weisswange* untersuchte *E. Wedekind* die Produkte der Einwirkung von starken Tertiärbasen auf Phenylacetylchlorid und Hydrozimmtsäurechlorid, wobei in keinem Falle die Bildung eines Cyclobutanderivates beobachtet werden konnte; dieser Reaktionsverlauf scheint auf die Gruppierung $(R)_2$-CHCO.Hlg. beschränkt zu sein.

Am leichtesten zugänglich war das Condensationsprodukt aus Phenylacetylchlorid. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{24}H_{16}O_3$. Es hat also die dreifache Molekular-

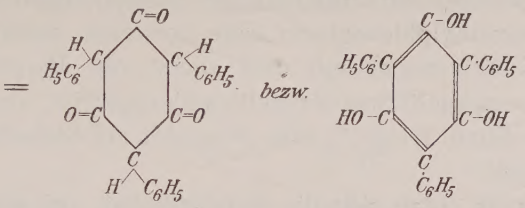
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2297 (1908).

[2]) Aus 4 Ketenmolekülen durch Polymerisation erzeugte Polymerisationsprodukte sind, abgesehen von der Dehydracetsäure, später nicht mehr beobachtet worden.

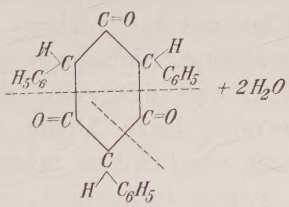
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 906 (1908).

grösse des Phenylketens $C_6H_5.CH=CO$, dessen primäre Bildung denkbar wäre. Eine solche Polymerisation könnte an sich, ähnlich wie beim Isobuttersäurechlorid zu einem carbocyclischen System zum Triphenylphloroglucin bezw. dessen Enolform führen:

$$_3C_6H_5CH_1COCl\text{-}_3HCl = \overline{C_6H_5.CH.CO}_3$$



Tatsächlich spaltet sich der genannte Körper durch Erhitzen mit Alkalilauge unter Druck in Diphenylaceton, Phenylessigsäure und Kohlensäure, genau wie das Phloroglucin unter ähnlichen Bedingungen in Aceton, Essigsäure und Kohlensäure zerfällt:



$$= C_6H_5.CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2.C_6H_5 + C_6H_5.CH_2\,COOH + CO_2.$$

Als nun versucht wurde, für die Anschauung, dass dem Körper aus Phenylacetylchlorid ein carbocyclisches System, also ein Benzolkern zu Grunde liegt, einen Nachweis zu bringen, zeigte es sich, dass diese Anschauung wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die Eigenschaften der Verbindung sind mit der Phloroglucinformel nicht in Einklang zu bringen,

sie bildet weder ein Trioxim noch ein Triacetat. Es gelang auf keine Weise durch Reduktion dieses Triphenylphloroglucins mit Hilfe der Zinkstaubdestillation zu dem bekannten symetrischen Triphenylbenzol zu gelangen[1]).

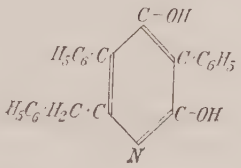
Ein weiterer Umstand war geeignet, die Auffassung über die Phloroglucinnatur dieser Körper zu erschüttern. Dieser bestand darin, dass das Condensationsprodukt aus Propionylchlorid, welches auf Grund obiger Anschauungen das symetrische Trimethylphloroglucin hätte vorstellen sollen, als nicht identisch sich erwies mit dem zuerst von *Margulies*[2]) dargestellten symetrischen Trimethylphloroglucin, dessen Konstitution durch *Weidel*[3]) und *Wenzel*[4]) mit Sicherheit festgestellt wurde.

Daraus ergab sich die Notwendigkeit, mit einer zweiten Möglichkeit zu rechnen, dass nämlich nicht ein carbocyclisches, sondern ein heterocyclisches Ringsystem in den Produkten der Chlorwasserstoffentziehung aus Propionylchlorid, Phenylacetylchlorid und Hydrozimmtsäurechlorid vorliegt Ein solches Heteroringsystem konnte nur der Pyrononring sein, wodurch die eben erwähnten Produkte wieder in Parallele gesetzt werden zu der aus Acetylchlorid durch gleiche Mittel erhaltenen Dehydracetsäure. Einfache Pyrononhomologe waren bisher nicht bekannt, so dass eine Beweisführung durch direkten Vergleich oder durch Abbau ausgeschlossen war. Man hat sich darauf beschränken müssen, die Einwirkung von Keton- und Hydroxylreagentien, sowie das Verhalten gegen Ammoniak zu studieren, welches ja die Pyrone und Pyronone vom Typus der Dehydracetsäure in Pyridinabkömmlinge[5]) umwandelt.

---

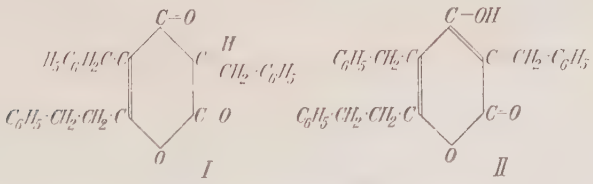
[1]) Phloroglucin wird zu Benzol reduciert.
[2]) Monatshefte 9, 1046.
[3]) Monatshefte 219, 57.
[4]) Annal. d. Chem. 302, 183.
[5]) v. Pechmann Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2384 (1884).

Die Einwirkung von Ammoniak unter Druck führt auch zu einer stickstoffhaltigen Verbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{19}O_2N$, welche saure Eigenschaften besitzt und mit Eisenchlorid eine charakteristische Färbung giebt. Wenn also das Phenylacetylchloridcondensationsprodukt einen Pyrononring enthält, so musste die Einwirkung von Ammoniak bei höherer Temperatur diesen Körper in ein Pyridinderivat überführen und zwar in das α'-Benzyl-β-β'-diphenyl-α-γ-dioxypyridin:



Dass dieser Körper in dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf das Phenylacetylchlorid-Condensationsprodukt vorliegt, dafür sprechen nicht nur seine Entstehungsweise, sondern auch seine Eigenschaften.

Das Condensationsprodukt aus Hydrozimmtsäurechlorid entspricht der empirischen Formel $C_{27}H_{24}O_3$, ist also ebenfalls aus 3 Molekülen Säurechlorid durch dreimalige Chlorwasserstoffabspaltung hervorgegangen. Die Analogie mit dem α-Benzyl-β-β'-diphenylpyronon (aus Phenylacetylchlorid) führt zu folgenden beiden tautomeren Formeln:

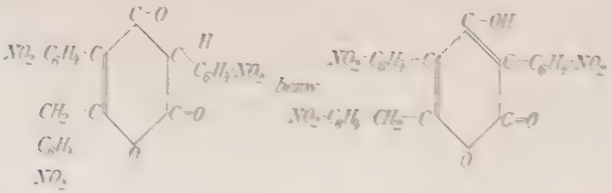


β-β'-Dibenzyl-α'-phenylaethylpyronon.

Ich versuchte nun diese Reaktion auch auf das Chlorid einer Nitrosäure und auf ungesättigte Säuren zu übertragen. Im ersten Falle erwies sich als geeignetes Ausgangsmaterial das bisher in der Litteratur noch nicht beschriebene p-Nitrophenylacetylchlorid NO_2-C_6H_4-CH_2-COCl, das man leicht aus dem Benzylcyanid durch Nitrieren, Verseifen des entstandenen Nitrobenzylcyanides und Chlorieren der Säure erhalten kann, wenn auch die Reindarstellung des Chlorides anfangs einige experimentelle Schwierigkeiten bereitete. Zu diesem Zwecke brachte ich das p-Nitrophenylacetylchlorid NO_2-C_6H_4-CH_2-COCl mit Triaethylamin in Reaktion. Es zeigte sich, dass auch hier quantitativ salzsaures Triaethylamin sich bildet. Die Reaktion war auch ziemlich heftig. Aus Analogiegründen war auch hier ein pyrononartiges Condensationsprodukt zu erwarten und es gelang mir auch, ein solches in reinem Zustande zu fassen als schwer löslichen dunkelgelben Körper. Derselbe zeigte den Schmelzpunkt 146° und hatte zufolge Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die

empirische Formel $C_{24}H_{14}N_2O_5$ = $C_6H_5NO_3$. Es ist als ein

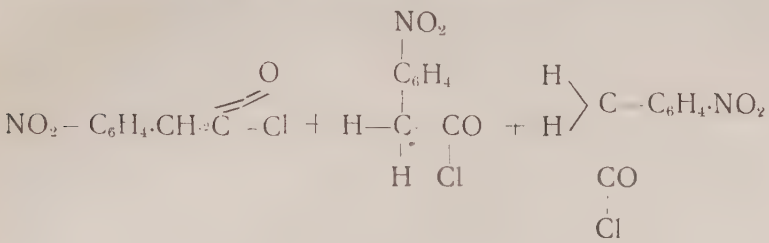
α-p-Nitrobenzyl-β γ-di-p-nitrodiphenylpyronon aufzufassen



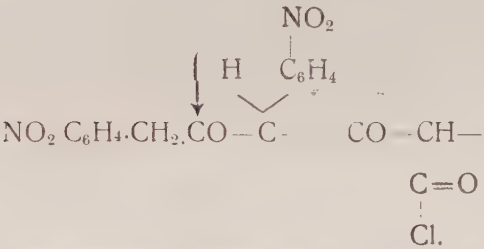
I. II.

Die Bildung dieses Nitropyrononderivates lässt sich besser durch eine trimolekulare Reaktion als durch Polymerisation des Nitrophenylketens erklären. Es wird Chlorwasserstoff nicht einer Molekel des Nitrophenylacetylchlorids

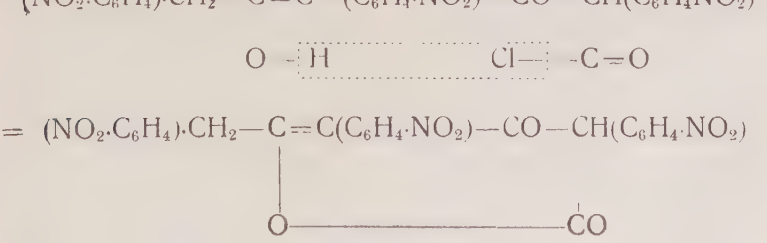
entnommen unter darauf folgender Polymerisation, sondern drei Moleküle des Säurechlorids verketten sich mit einander, zunächst unter zweimaliger Abspaltung von Chlorwasserstoff und unter intermediärer Bildung des Chlorids einer β Diketonsäure, wie aus der Gleichung hervorgeht:



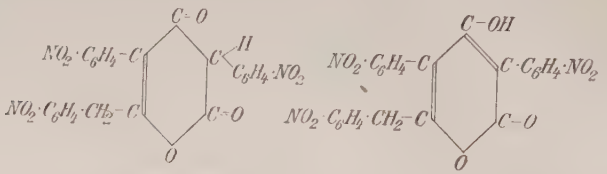
=



In der zweiten Phase erleidet dann dieses Ketosäurechlorid partielle Enolisierung entweder nur am α Kohlenstoffatom oder am δ- und β-Kohlenstoffatom, wobei Abspaltung der dritten Molekel Chlorwasserstoff erfolgt und zwar unter Entnahme des Wasserstoffs aus der δ-Hydroxylgruppe, entsprechend dem folgenden Schema:

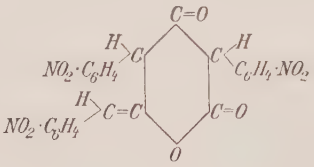


Das Produkt dieses Processes ist also ein α-Nitrobenzyl-β-β'-di-p-nitrodiphenylpyronon:



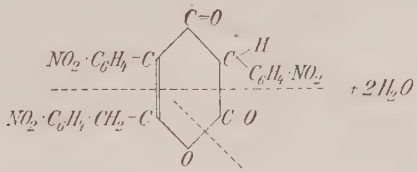
Ketoform. Enolform.

Die Doppelbindung befindet sich hierbei im Kern. Man könnte natürlich auch in der zweiten Phase den für die Enolisierung einer Ketogruppe erforderlichen Wasserstoff aus der Methylengruppe der Benzylseitenkette entnehmen, dann würde die Doppelbindung, wie leicht zu ersehen ist, in die Seitenkette verlegt werden und man würde zu einem Pyrononderivat folgender Konstitution gelangen:



Dieser Körper wäre dann als Nitrobenzyliden-dinitrodiphenyldihydropyronon zu bezeichnen. Diese an sich schon nicht sehr wahrscheinliche Formel eines solchen Pyronons harmoniert aber nicht mit dem Verhalten des Körpers gegen Brom; denn eine Lösung des Trinitropyronons in Eisessig entfärbt Brom verhältnismässig langsam, stände aber die Doppelbindung in der Seitenkette, so müsste die Reaktion auf die Doppelbindung (Addition von Brom) viel schneller erfolgen. Infolge der Anwesenheit der Nitrogruppen hat das Trinitropyronon ausgesprochen saure Eigenschaften, und reagiert hauptsächlich in der Enolform, es löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten auf und kann aus dieser Lösung durch Säuren

wieder gefällt werden. Bei der Einwirkung von 20prozentiger Alkalilauge unter Druck verhält es sich wie das α-Benzyl-β-β'-diphenylpyronon aus Phenylacetylchlorid und wie das α-Phenylacethyl-β-β'-dibenzylpyronon aus Hydrozimmtsäurechlorid. Es entsteht ein Acetonderivat neben p-Nitrophenylessigsäure und Kohlensäure, wie aus folgendem Schema zu ersehen ist:



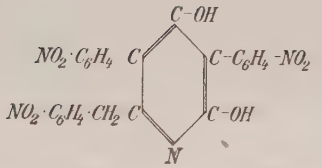
$$= NO_2.C_6H_4—CH_2—CO—CH_2—C_6H_4.NO_2 + CO_2$$
$$+ NO_2.C_6H_4.CH_2.COOH.$$

Das als Spaltungsprodukt auftretende Acetonderivat, das bisher unbekannte Di-p-nitro-diphenylaceton $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2 = CO$ stellt einen bei 205° sich zersetzenden gelblich weissen krystallinischen Körper dar, welcher ein charakteristisches rotgefärbtes Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 110° liefert:

$$\left.\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.CH_2 \\ NO_2.C_6H_4.CH_2 \end{matrix}\right\rangle C = N—N\left\langle\begin{matrix} H \\ C_6H_5. \end{matrix}\right.$$

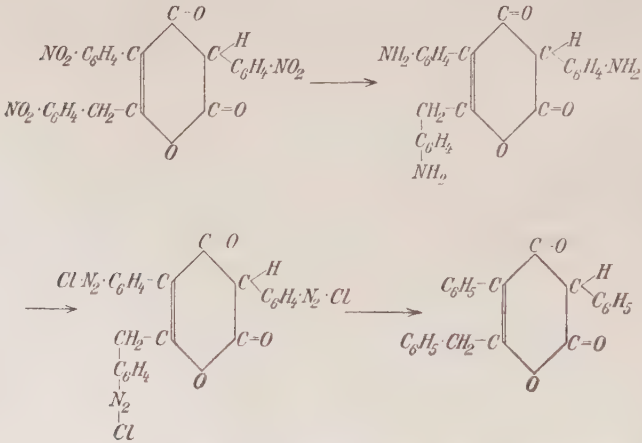
Wie Pyrone und Pyronone, wie Benzyldiphenylpyronon und Phenylacethyldibenzylpyronon tritt auch das Trinitropyronon, das p-Nitrobenzyl-β-β-di-p-nitrodiphenylpyronon mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin nicht in Reaktion.

Aehnlich den Pyronen reagiert das Trinitropyronon mit Ammoniak beim Erhitzen unter Druck. Das zu erwartende Pyridon (Oxypyridin)-derivat, das α'-p-Nitrobenzyl-β-β-di-p-nitrodiphenyl-α-γ-dioxypyridin:



konnte aber in reinem Zustande nicht isoliert werden.

Zum Schlusse versuchte ich noch das Trinitropyronon zu reduzieren, das entstandene Triamidopyrononderivat zu diazotieren und die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, um so wieder zum α-Benzyl-β-β'-diphenylpyronon (Phenylacetylchloridcondensationsprodukt) zu gelangen, etwa im Sinne folgender Gleichungen:



Auf verschiedene Methoden (wie durch Zinkstaub und Eisessig oder Schwefelwasserstoff und Ammoniak) versuchte ich das Triamidopyrononderivat herzustellen. Es gelang mir aber nicht, die entstandene Base, welche ich als schmutzigweisses amorphes Pulver erhielt, in reinem Zustand zu gewinnen.

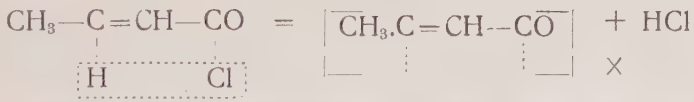
Trotzdem dürfte aber kein Zweifel mehr sein, dass in dem Condensationsprodukt aus p. Nitrophenylacetylchlorid

ein α-Nitrobenzyl-β-β'-dinitrodiphenylpyronon vorliegt; mit dieser Ansicht lassen sich nicht nur die Spaltung, sondern auch die meisten Eigenschaften der Verbindung gut in Einklang bringen.

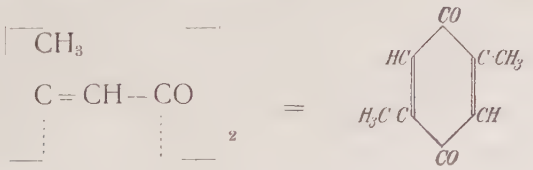
Wenn somit keine direkte Beweisführung für die Konstitution der als α-Nitrobenzyldinitrodiphenylpyronon angesprochenen Verbindung ausführbar war, so stehen doch alle Eigenschaften und Reaktionen mit der angenommenen Formel gut im Einklang.

Von besonderem Interesse war nunmehr das Verhalten ungesättigter Säurechloride gegen tertiäre Basen. Am geeignetsten und am leichtesten zugänglich schien die Crotonsäure zu sein. In annähernd 50% Ausbeute erhielt ich dieselbe nach dem *Doebner'schen* Verfahren [1]) aus Malonsäure und Paraldehyd. Es zeigte sich, dass auch hier fast quantitativ salzsaures Triaethylamin sich bildete. Die Reaktion war ziemlich heftig.

Unter dem Einfluss der tertiären Base hätte man ein Condensationsprodukt erwarten können, etwa im Sinne folgender Gleichung:



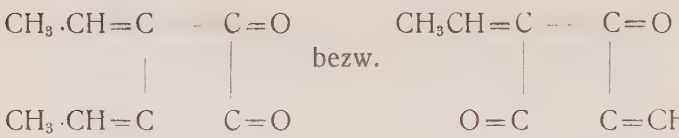
Dieser an sich unbeständige Komplex könnte dann bei der Polymerisation ein Chinonderivat liefern, das 1. 4. Dimethylchinon oder p-Xylochinon:



[1]) Annal. d. Chem. 218, 149.

Auch eine zweite Polymerisation wäre denkbar, wenn nicht wie im ersten Falle das β-Wasserstoffatom, sondern das α-Wasserstoffatom mit dem Halogen als Chlorwasserstoff austritt, im Sinne folgender Gleichung:

Dieser an sich unbeständige Komplex könnte dann auf zweierlei Weise den Tetramethylenring schliessen. Entweder stehen die beiden Ketogruppen diametral oder benachbart, wodurch man zu folgenden zwei Formeln gelangt:



Dass der Wasserstoff der Methylgruppe des Moleküls entzogen wird, wäre weniger wahrscheinlich, weil das tertiär gebundene Wasserstoffatom a priori das labilere ist.

Es gelang mir indessen nicht, eines der obigen Condensationsprodukte zu erhalten. Ich erhielt beim Aufarbeiten der Reaktionsmasse einen festen braunrot gefärbten amorphen Körper, der nicht zu reinigen war. Derselbe hatte den Charakter einer Säure; denn er löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten auf und wird durch Säuren als braunrote flockige Masse wieder gefällt. Einen Schmelzpunkt zeigte das Condensationsprodukt auch nicht. Erst bei höherer Temperatur zersetzt sich der Körper unter Gasentwicklung und starkem Aufblähen. Wahrscheinlich stellt der feste Körper ein hochmolekulares Produkt vor, welches vielleicht der Formel $(C_4H_4O)_X$ entspricht.

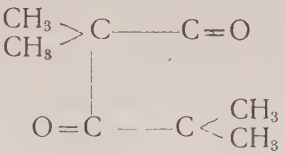
Ein zweites flüssiges Produkt, das ich bei der Einwirkung von Crotonsäurechlorid auf Triaethylamin erhielt, war

in der benzolischen Lösung enthalten. Dasselbe stellte eine zwischen 115 — 118° bei 10 mm Druck siedende gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die auf Grund der Analyse und ihrer Eigenschaften als das Anhydrid der Crotonsäure [1])

$$\begin{matrix} CH_3{\cdot}CH=CH-CO \\ CH_3{\cdot}CH=CH-CO \end{matrix}\Big\rangle O$$

erkannt wurde.

Weiter studierte ich die Produkte, welche bei der Einwirkung von Isobuttersäurechlorid auf Triaethylamin entstehen. Vor einigen Jahren haben *Wedekind* und *Weisswange* aus Isobutyrylchlorid mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion ein Tetramethylenderivat, das feste p-Diketo-p-tetramethylcyclobutan[2]):



gewonnen, wobei als Zwischenprodukt das Staudinger'sche Dimethylketen[3]) anzunehmen ist:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\rangle C=C=O$$

Die Ausbeute an festem Diketon wird, wie schon seinerzeit[4]) angegeben, durch das gleichzeitige Auftreten von öligen Nebenprodukten beeinträchtigt. Abgesehen von etwas Isobuttersäure bezw. Isobuttersäureanhydrid fand ich darin eine eigenartig riechende Flüssigkeit, die oberhalb 185° überging,

[1]) Crotonsäureanhydrid ist bisher nur durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Crotonsäure dargestellt worden.
[vgl. Amer. chem. Journ. 29, 179 (1903)].

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1631 [1906].

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1149 [1907].

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1639 (1906).

aus Mangel an Material aber weder gereinigt noch untersucht werden konnte. Gelegentlich einer Neudarstellung des Diketons aus Isobutyrylchlorid und Triaethylamin kamen mir nun etwas grössere Mengen der öligen Nebenprodukte in die Hände und es gelang mir zunächst durch fraktionierte Destillation daraus eine 192—193° siedende Flüssigkeit zu isolieren. Das bei der Einwirkung von Zink auf α-Bromisobutyrylbromid erhaltene isomere flüssige Diketon [1]) vom Siedepunkt 169 bis 171° konnte hier nicht beobachtet werden. Der ölige Körper erwies sich auffallender Weise als stickstoffhaltig.

Seine Zusammensetzung entsprach auf Grund der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung der empirischen Formel

$$C_{10}H_{21}ON = \frac{CH_3}{CH_3} > C=C\text{-}O + N(C_2H_5)_3.$$

Es liegt also eine Verbindung von einem Molekül Dimethylketen und einem Molekül Triaethylamin vor, während die von *Staudinger* beschriebenen Ketenbasen [2]) die Zusammensetzung von 2 Molen Keten und einem Molekül Tertiärbase haben. Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Tertiärbasen auf halogenierte Säurehaloide begegnete ich dann einer weiteren Verbindung der Zusammensetzung ein Molekül Keten und ein Molekül Tertiärbase. Die Reindarstellung dieses Reaktionsproduktes bereitet in diesem Falle einige Schwierigkeiten. Die Zusammensetzung entsprach auf Grund der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung der empirischen Formel $C_{14}H_{20}ONCl$, d. h. der Körper erscheint als die Triaethylaminverbindung eines gechlorten Ketens, des bisher unbekannten Phenylchlorketens $C_6H_5.C.Cl=CO$. Die beiden stickstoffhaltigen Keteniumverbindungen unterscheiden sich nicht nur durch die stöchiometrische Zusammensetzung von den von *Staudinger* hergestellten Keten-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1149 (1907).

[2]) Vergl. u. a. diese Ber. 39, 971 (1906) und 40, 1150 1907).

basen, sondern auch durch die Natur der beteiligten Tertiärbasen. Während sich nämlich die Ketenbasen nur aus cyclischen Basen, wie Pyridin, Chinolin, Collidin, Acridin, Chinaldin bilden, handelt es sich bei mir um Produkte aus einer fetten Tertiärbase, welche nach *Staudinger's* Erfahrungen an sich auf freie Ketene nicht einwirkt. Es scheinen also die Ketene in statu nascendi bei der Entziehung von Chlorwasserstoff aus Säurehaloiden mittelst einer Tertiärbase noch reaktionsfähiger zu sein, als sie an sich schon sind.

Besonders bemerkenswert ist, dass die von mir hergestellten Keteniumverbindungen [1]) — so bezeichne ich die von mir hergestelle Körperklasse zum Unterschied von *Staudinger's* Ketenbasen — durch eine hervorragende Beständigkeit ausgezeichnet sind, ganz abgesehen davon, dass sie die Reaktionsfähigkeit der Ketene nicht mehr zeigen; in dieser Beziehung übertreffen sie die Ketenbasen, von denen einige, wie zum Beispiel das Dimethylketen-Pyridin schon von kalten Mineralsäuren angegriffen werden und in der Siedehitze in Base und in die zu Grunde liegende Säure — in diesem Falle Isobuttersäure — zerfallen. Die beiden bisher isolierten Keteniumverbindungen werden hingegen weder durch kochende verdünnte Säuren noch auch durch Alkalien zersetzt, selbst stundenlanges Erhitzen mit Wasser unter Druck bis auf 160° ruft keine merkliche Veränderung hervor, wobei dem etwaigen Auftreten stickstoffhaltiger Säuren, die den primären hydrolytischen Spaltungsprodukten aus Ketenbasen analog sein konnten, besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Eine glatte Spaltung der Keteniumverbindungen erfolgt erst beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck auf ca. 130°; hierbei wurde das Triaethylamin als salzsaures Salz isoliert, während die Ketenbestandteile, in dem einen Falle als Isobuttersäure,

[1]) Irgend ein Ammonium-Charakter soll durch diese Benennung nicht angedeutet werden, die Keteniumverbindungen zeigen durchaus keine Salz- oder Basen-Eigenschaften.

in dem andern Falle als Mandelsäure auftraten; bei der Hydrolyse der Verbindung mit Phenylchlorketen geht die zunächst gebildete Phenylchloressigsäure beim Abdestillieren der Base mit Alkalilauge in Mandelsäure über.

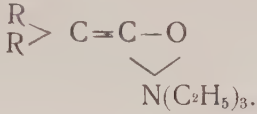
Einer solchen relativen Beständigkeit sollte auch eine Konstitutionsformel für die Keteniumverbindungen Rechnung tragen und es erhob sich die wichtige Frage, in welcher Weise die Tertiärbase an das Keten gekettet ist. Es konnten zwei Konstitutionsformeln in Betracht kommen. Ein Keten $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>C=C=O$ enthält zwei Doppelbindungen, welche an sich beide für die Additionsvorgänge in Betracht kommen können, obwohl die eigentliche Reaktionsfähigkeit der Ketene auf der Kohlenstoff-Doppelbindung beruht. Unter der Annahme, dass die supplementären Valenzen des Stickstoffs eine der beiden Doppelbindungen lösen, gelangt man zu den beiden folgenden Formelbildern:

I. II.

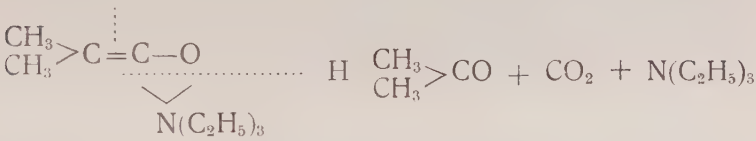
Bei der Formel I erhebt sich die Schwierigkeit, fünfwertigen Stickstoff annehmen zu müssen, an welcher kein negativer Radikal gebunden ist. Formel II wiederum setzt einen gewissen basischen, bezw. salzartigen Charakter voraus, denn das Ketenium erscheint hier als das Anhydrid einer Oxyammoniumbase.

Es zeigte sich nun, dass das Kondensationsprodukt aus Isobutyrylchlorid vom Siedepunkt 192—193° sowohl Brom in Eisessig als auch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sofort entfärbt. Es musste somit noch eine Doppelbindung in dieser Keteniumverbindung vorhanden sein. Dieselbe reagiert weder mit Semicarbazidchlorhydrat, noch mit Phenyl-

hydrazin, noch mit ätherischer Acethylmagnesiumbromidlösung. Der Körper enthält also keine reaktionsfähige Ketogruppe. Infolgedessen konnte auch nur Formel II in Betracht kommen, die auch mit den angeführten Eigenschaften im Einklang steht.

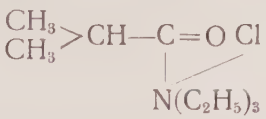


Für Formel II spricht auch das Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, wobei sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung nur Essigsäure als Oxydationsprodukt erhalten werden konnte. Dieselbe könnte in der Weise entstehen, dass die Oxydation an der Stelle der Doppelbindung eingreift, wobei die Keteniumverbindung zerfällt in Aceton, Triaethylamin und Kohlensäure nach folgendem Schema:

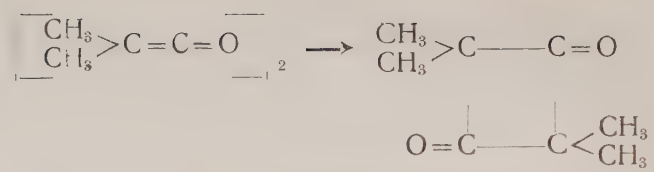


Aceton sowohl wie die tertiäre Base (Triaethylamin) werden dann sofort weiter zu Essigsäure oxydiert.

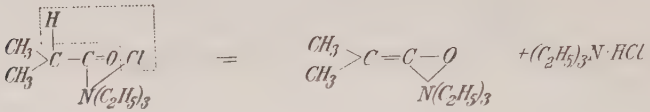
Die Entstehung der Keteniumverbindung lässt sich vielleicht auch in der Weise erklären, dass sich aus Isobutyrylchlorid und Triaethylamin zunächst ein Anlagerungsprodukt ein quartäres Ammoniumsalz von folgender Zusammensetzung:



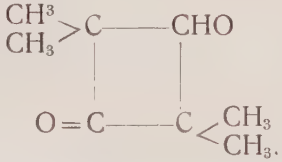
sich bildet. Dieses Additionsprodukt zersetzt sich einmal in salzsaures Triaethylamin und in Dimethylketen, welch letzteres sich weiter zu p-Diketo-tetramethylcyclobutan polymerisiert:



Dann kann dem Additionsprodukt auch von noch unveränderter Base ein Molekül Triaethylaminchlorhydrat entzogen werden, wodurch sich die Keteniumverbindung bildet:



Bei der Einwirkung von Triaethylamin auf das Chlorid der Isobuttersäure entstehen neben dem Dimethylketentriaethylium, wie schon erwähnt, noch ein Diketon, das 1. 3. Diketotetramethylcyclobutan [1]):

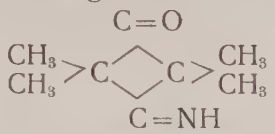


Schon vor einigen Jahren haben nun *Wedekind* und *Weisswange* festgestellt, dass dieses Diketon der Cyclobutanreihe durch Ammoniak auch beim Erhitzen auf Temperaturen von 120—130° nicht aufgespalten wird. In dieser früheren Mitteilung [2]) befindet sich bereits die Angabe, dass das p-Diketo tetramethylcyclobutan beim Erhitzen mit Ammoniak im eingeschlossenen Rohr eine geruchlose bei 108° schmelzende krystallinische Verbindung liefert, welche nicht mehr den charakteristischen Geruch des Diketons besitzt.

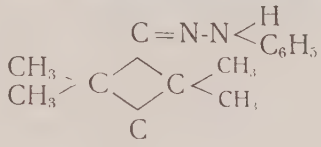
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1645 (1906) und 39, 968 (1906).

[2]) Diese Berichte 39, 1640 (1906).

Die nähere Untersuchung hat nun ergeben dass ein Monoiminoderivat vorliegt:

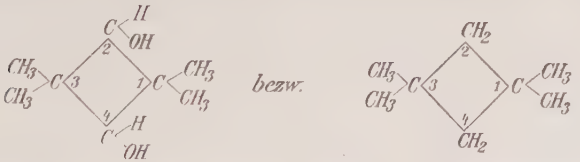


welches basische Eigenschaften besitzt und durch Erhitzen mit Mineralsäuren werden rückwärts in Ammoniak und p-Diketotetramethylcyclobutan zerlegt wird. Das Vorhandensein einer freien Ketogruppe ergab sich nicht nur aus der Analyse, sondern auch aus der Fähigkeit ein Monohydrazon:



zu bilden.

In diesem Tetramethylderivat des p-Diketotetramethylcyclobutans ist der Vierring somit relativ ziemlich beständig. Ich habe es daher unternommen, auch andere Cyclobutanderivate bezw. den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff herzustellen. Zu diesem Zwecke versuchte ich gleich zu Beginn meiner Arbeit das p-Diketo-tetramethyl-cyclobutan in den entsprechenden Alkohol bezw. in den Kohlenwasserstoff überzuführen, welchen folgende Formeln zukommen würde:

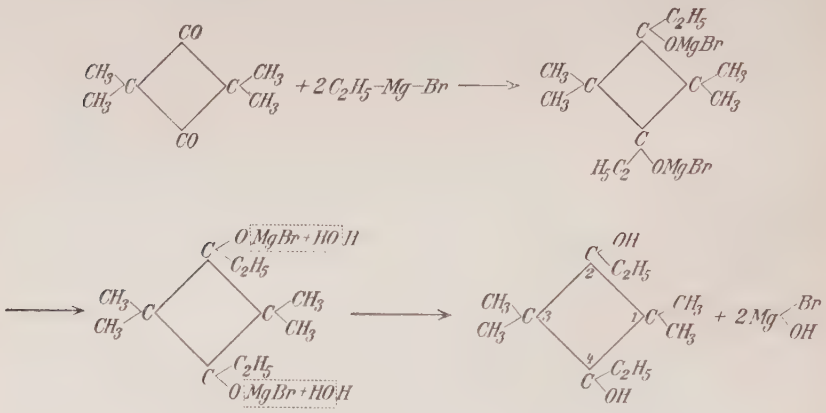


1. 3. Tetramethylcyclobutan- 2. 4. diol. bezw. 1. 3. Tetramethylcyclobutan.

Allein diese Versuche konnten leider nicht durchgeführt werden, da ich einerseits grössere Mengen des immer noch schwer zugänglichen Diketons gebraucht hätte, als mir zur

Verfügung stand, andererseits schien auch die Reduktion des p-Diketo-tetramethylcyclobutans zum disecundären Alcohol (1. 3. Tetramethyl-cyclobutan-2.4-diol) Schwierigkeiten zu bereiten.

Dagegen gelang es mir einen homologen ditertiären Alcohol bezw. den entsprechenden Kohlenwasserstoff herzustellen. Zu diesem Zwecke liess ich auf das p-Diketo-tetramethyl-cyclobutan eine Aethylmagnesiumbromidlösung einwirken und gelangte so zu einem ditertiären Alcohol, wie ja ganz allgemein jedes Keton nach der *Grignard'schen* Synthese einen tertiären Alcohol liefert:

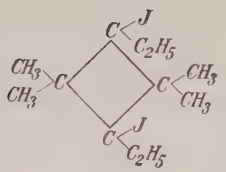


1. 1. 3. 3. Tetramethyl-
2. 4. Diaethylcyclobutan-2. 4. diol.

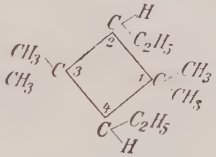
Der so erhaltene ditertiäre Alcohol stellt ein farbloses dickes Oel von angenehm aromatischem Geruch dar, das bei einem Vakuum von 30 mm Druck zwischen 128—130° destillierte.

Wird dieser ditertiäre Alcohol nach dem Vorbild der *Baeyer'schen* Arbeiten in der Haxamethylenreihe[1]) mit Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Dijodid:

[1]) Annal. d. Chem. 278, 111.
u. Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1037.



übergeführt und dieses mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, so tritt Wasserstoff an die Stelle von Jod und man erhält eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, der auf Grund der Analyse und der Dampfdichtebestimmung die empirische Formel $C_{12}H_{24}$ zukommt. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff:



ist gegen Brom wie gegen Kaliumpermanganat völlig beständig und hat die Zusammensetzung eines 1. 1. 3. 3. Tetramethyl — 2. 4. diaethyl-cyclobutans.

Von besonderem Interesse war nunmehr das Verhalten der Chloride zweibasischer Carbonsäuren gegen starke Tertiärbasen. Näher untersucht wurden bisher nur die Chloride der Malonsäure und der Bernsteinsäure[1]), die aber mit tertiären Basen wie Pyridin, Triaethylamin, Tripropylamin keine charakteristischen Reaktionsprodukte lieferten. Da das Adipinsäurechlorid von den zweibasischen Säurechloriden noch am leichtesten zugänglich ist, so untersuchte ich das Verhalten desselben gegen Tertiärbasen insbesondere gegen Pyridin und Triaethylamin. Das Chlorid der Adipinsäure[3]) besitzt neueren Untersuchungen[2]) zufolge die normale Struktur:

[1]) Dissertat. W. Weisswange, Tübingen 1904.

[2]) Chem. Centr. Bl. 1896, II 1090.

[3]) Adipinsäure ist neuerdings bequem zugänglich geworden durch Oxydation von Cyclohexanol oder Cyclohexanon mit Salpetersäure. Ber d. d. chem. Ges. Mannich 41, 575.

$$CH_2—CH_2—COCl$$

$$CH_2—CH_2—COCl$$

und nicht wie Pthalsäurechlorid und Succinylchlorid die Struktur:

$$CH_2—CH_2—C<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!\!>O$$

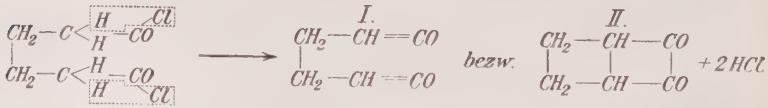
$$CH_2—CH_2—C=O$$

Wie bei den Chloriden der einbasischen Carbonsäuren verläuft auch hier die Umsetzung äusserst energisch unter quantitativer Abscheidung des salzsauren Salzes der tertiären Basre. Natürlich sind aber auf ein Molekül Adipinchlorid 2 Mole tertiärer Base anzuwenden gemäss folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2—CH_2—COCl\\CH_2—CH_2—COCl\end{matrix} + 2\ N(C_2H_5)_3 = \left|\begin{matrix}\\C_6H_6O_2\\\\\end{matrix}\right| + 2\ N(C_2H_5)_3\ HCl.$$

Die Isolierung der erwarteten Condensationsprodukte stiess aber auf grosse Schwierigkeiten. Der aus Adipinsäurechlorid durch Entziehung von Chlorwasserstoff entstandene Körper zeigte den Schmelzpunkt 141 —142° und hatte zufolge von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die empirische Formel: $[C_6H_6O_2]_2$.

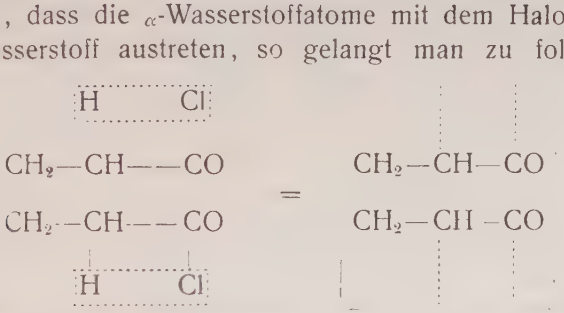
Das Condensationsprodukt aus Adipinylchlorid und Triaethylamin hatte also entgegen meinen Vermutungen nicht die einfache Molekulargrösse. An sich war folgende Reaktion zu erwarten:



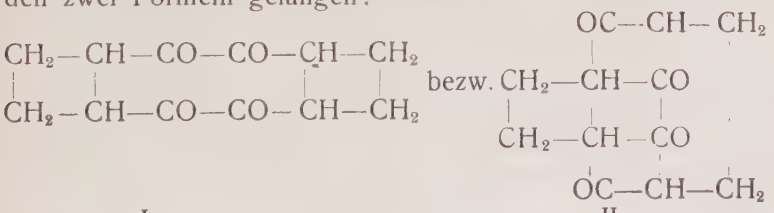
Tatsächlich bildet sich aber ein Körper von der zweifachen Molekulargrösse. Das Condensationsprodukt ist ein Keton. Dasselbe reagiert ähnlich wie das p-Diketo-tetramethylcyclobutan aus Isobutyrylchlorid mit Phenylhydrazin und

liefert ein farbloses Phenylhydrazon der Formel $C_{24}H_{24}N_4O_2$ vom Schmelzpunkt 184°.

Es erhob sich nun die wichtige Frage, in welcher Weise die beiden Reste des Adipinsäurechlorid-Moleküls zusammengetreten sind. Dass ein cyclisches Keton entstanden sein musste, ergab sich schon mit der Notwendigkeit aus der Anzahl der verfügbaren Wasserstoffatome. Ein aliphatisches (kettenförmiges) Diketon lässt sich nicht konstruieren, ohne dass Valenzen ungesättigt bleiben. Dazu kommt noch der wichtige Umstand, dass der Körper keine Reaktion auf Doppelbindungen giebt (Addition von Brom, Entfärbung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung). Da ferner ein heterocyclisches System (Pyrononring) nicht vorliegen konnte, so bleiben nur noch carbocyclische Constitutionsformeln übrig, zwischen welchen eine Entscheidung zu treffen war. Nimmt man an, dass die α-Wasserstoffatome mit dem Halogen als Chlorwasserstoff austreten, so gelangt man zu folgendem Rest:



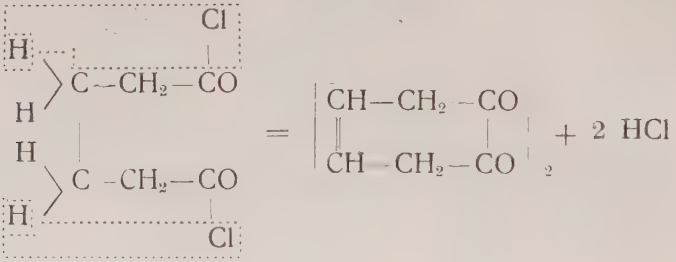
Der sich auf verschiedene Weise zur zweifachen Molekulargrösse polymerisieren kann. Entweder stehen die Ketogruppen benachbart oder diametral, wodurch wir zu folgenden zwei Formeln gelangen:



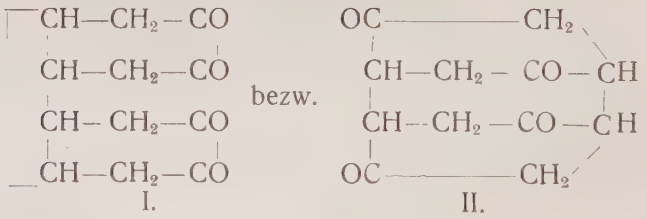
I.

II.

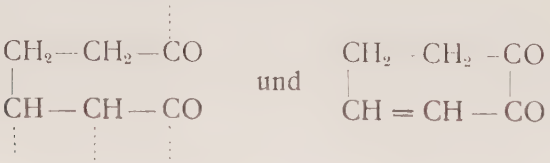
Eine weitere Möglichkeit[1]) besteht auch darin, dass nicht die α-Wasserstoffatome des Adipinchlorids, sondern die β-Wasserstoffatome mit dem Halogen als Chlorwasserstoff austreten:



Durch Vereinigung solcher Reste gelangt man zu folgenden Formeln:

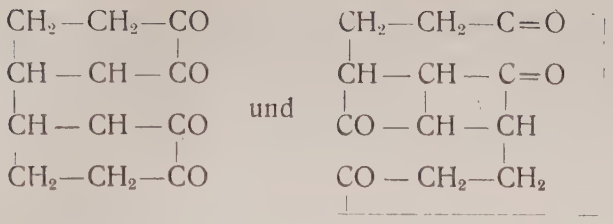


Oder es tritt bei der Chlorwasserstoffentziehung ein α- und ein β-Wasserstoffatom gleichzeitig aus:



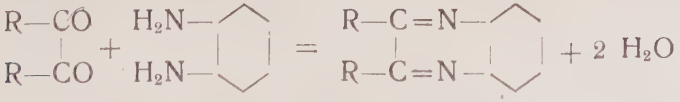
Diese Reste könnten sich dann folgendermassen polymerisieren:

[1]) Ernstlich in Betracht kommen wohl nur Formeln, die auf Austritt von α-Wasserstoffatomen beruhen.



Die Einwirkung von Phenylhydrazin führt — auch bei Anwendung eines starken Ueberschusses — nicht zu einem Tetrahydrazon, zwei Ketogruppen müssen also in ihrer Reaktionsfähigkeit behindert sein, was am besten mit Formel II harmonieren würde.

Zunächst habe ich mich bemüht festzustellen, ob in dem Adipinsäurechlorid-Condensationsprodukt vom Schmelzpunkt 141° ein 1. 2. (Ortho) Diketon vorliegt oder nicht. Zur Entscheidung dieser Frage zog ich zuerst das Dihydrazon des Condensationsproduktes aus Adipinylchlorid und Triaethylamin zu Rate und prüfte, ob es etwa die *v. Pechmann'sche* Osazonreaktion gibt. Das Ergebnis schien negativ zu sein, was aber nichts beweist, da manche zweifellose Osazone, wie das Benzilosazon, das Glycosazon ebenso diese Osazonreaktion nicht geben. Ich wandte mich daher dem oft in solchen Fällen zu Rate gezogenen Verhalten des Diketons gegen Orthophenylendiamin zu, um zu sehen, ob sich ein Azin-Chinoxalin-Derivat bildet oder nicht, im Sinne folgender Gleichung:



Es entstand dabei kein krystallinisches Reaktionsprodukt.

Es erhob sich nun die wichtige Frage, welche Formel dem Condensationsprodukt aus Adipinylchlorid und Triaethylamin vom Schmelzpunkt 141° zukommt. Wie leicht einzusehen ist, konnte ich zur Ermittlung der Konstitutionsformel

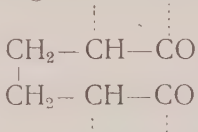
nur das Verhalten bei der Oxydation bezw. gegen Phenylhydrazin studieren. Da viele 1. 2. Diketone (wie Diacetyl, Phenanthrenchinon) bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd charakteristische Säuren liefern:

$$\begin{array}{l} CH_3—CO \\ | \\ CH_3—CO \end{array} + \begin{array}{l} HO \\ | \\ HO \end{array} = \begin{array}{l} CH_3COOH \\ \\ CH_3COOH, \end{array}$$

so studierte ich das Verhalten des Condensationsproduktes gegen starkes Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) oder in Ermanglung desselben gegen Natriumsuperoxyd. Dabei ging der Körper unter starker Wärmeentwicklung alsbald in Lösung und nach eintägigem Stehen schied sich nach dem Ansäuern eine farblose Krystallmasse ab vom Schmelzpunkt 171°, welche die Eigenschaften einer Säure besass. Die Krystallmasse zeigte saure Reaktion und löste sich sofort unter Kohlensäureentwicklung in Alkalicarbonat auf. Zufolge Analyse und Molekulargewichtsbestimmung hatte die Säure die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_4$ und die Titration sowie die Darstellung des Bleisalzes ergaben, dass dieselbe eine zweibasische Säure darstellt. Eine weitere charakteristische Eigentümlichkeit besitzt die Säure insofern, als sie eine ungesättigte Säure darstellt, denn dieselbe entfärbt sowohl Brom in wässeriger Lösung als auch Kaliumpermanganatlösung augenblicklich. Die erhaltene Säure besitzt zwei Kohlenstoffatome weniger als das Adipincondensationsprodukt. Leider war aber eine Säure von dieser Zusammensetzung in der Litteratur nicht bekannt. Wenn auch der weitere Abbau durch Oxydation nur wenig Einblick in die Struktur des Adipincondensationsproduktes bezw. der zweibasischen ungesättigten Säure gewähren konnte, so versuchte ich doch, die so erhaltene unbekannte ungesättigte Säure durch Oxydation weiter abzubauen, wobei ich aber sowohl mit Salpetersäure als auch mit Kaliumpermanganat nur ein Gemenge von Säuren erhielt, die ich nicht von einander trennen konnte.

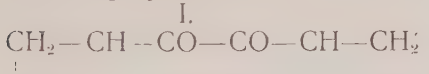
Auch beim Behandeln der Säure vom Schmelzpunkt 171° mit Ozon, nach welcher Methode *Harries* und *Willstätter* schöne Erfolge erzielten, konnte ich zu keinem Resultate gelangen, da die Säure sich in keinem der hierzu geeigneten Lösungsmitteln auflöste.

Die wahrscheinlichste von all diesen Annahmen ist wohl die, dass die α-Wasserstoffatome als Chlorwasserstoff ausgetreten sind unter Bildung eines Diketons:

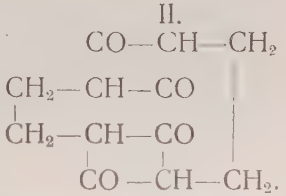


das sich dann je nach der Stellung der Ketogruppen folgendermassen polymerisiert:

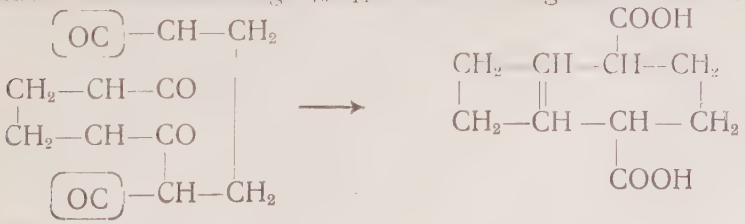
I.



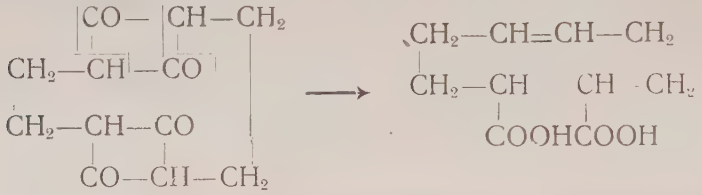
II.



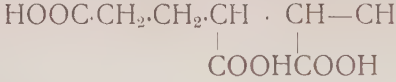
Da die Verbindung nicht die charakteristischen Reaktionen der 1. 2. (Ortho) Diketone zeigte, so gebe ich der Formel II den Vorzug. Hiermit steht auch das Verhalten gegen Phenylhydrazin im Einklang. Die beiden inneren Carbonylgruppen wären durch den umschliessenden Zehnring vor der Einwirkung des Phenylhydrazins geschützt. Wird dieses Produkt mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, so treten zwei Carbonylgruppen als CO_2 aus und ich erhalte eine Säure der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_4$ und von folgender Struktur:



Auch in der Weise könnte die Oxydation vor sich gehen dass die Carbonylgruppen (je eine von den beiden Adipinresten) oxydiert werden :

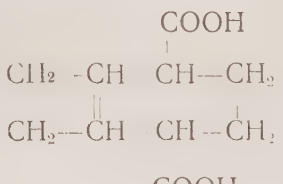


Diese ungesättigte Säure müsste bei der weiteren Oxydation eine Säure liefern der Zusammensetzung [1]):



die einen Schmelzpunkt von 215—218° besitzt und mit der von mir dargestellten Säure aber nicht identisch ist.

Somit dürfte die Säure vom Schmelzpunkt 171° nur vielleicht Formel I besitzen:



[1]) Journal. of. the Chemic. soc. 65/I, 830.

Experimenteller Teil.

I.

Darstellung von p-Nitrophenylacetylchlorid.

50 g trockene p-Nitrophenylessigsäure — dargestellt aus Benzylcyanid durch Nitrieren und Verseifen — werden in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben mit 58 g Phosphorpentachlorid vermischt. Unter heftiger Entwicklung von Chlorwasserstoff verflüssigte sich das Gemisch. Dasselbe wurde zur Vollendung der Reaktion noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst war. Nach dem Filtrieren durch Glaswolle wurde das Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade im Vakuum abdestilliert. Man erhielt ein braungefärbtes Oel, das sich bei stark vermindertem Druck destillieren liess. Unter Zuhilfenahme der Quecksilberluftpumpe destillierte das Chlorid bei 0,1 mm Druck zwischen 135—138° über und erstarrte in der Vorlage zu einer krystallinischen schwach gelbgefärbten Masse vom Schmelzpunkt 46—47°. Beim Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe zersetzte sich das Chlorid. Ausserdem ist es notwendig, sich bei der Hochvakuumdestillation eines Säbelkolbens zu bedienen. Das p. Nitrophenylacetylchlorid kann auch ohne Destillation im Hochvakuum rein erhalten werden als weisses krystallinisches Pulver, wenn man nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids auf siedendem Wasserbad bei 10—20 mm Druck die gelbbraun gefärbte Masse noch warm in ein Becherglas giesst und dann im Exikator über Aetzkalk erkalten lässt,

wobei eine feste Krystallmasse entsteht. Die Krystallmasse drückt man dann auf Ton ab, um etwa noch vorhandenes Phosphoroxychlorid zu entfernen, lässt im evakuierten Exikator einen Tag über Aetzkali stehen, löst sie dann in Schwefelkohlenstoff und erwärmt kurze Zeit mit Tierkohle. Nach dem Abfiltrieren und Fällen mit Ligroin in der Kälte erhielt ich eine weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 46 bis 47°.

Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Chlorid erwies sich nach zwei Chlorbestimmungen als reines p-Nitrophenylacethylchlorid.

Die Analyse gab aus 0,2828 g Substanz 0,1957 g Ag Cl.
und aus 0,2465 g Substanz 0,1728 g Ag Cl.

Berechnet für $C_8H_6O_3NCl$		I.	II.
Cl = 17,75 %	Gefunden	17,25 %	17,36 %.

Das p-Nitrophenylacetylchlorid ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und in Aether, aus deren Lösungen es mit Ligroin als weisses Krystallpulver gefällt werden kann.

II.

Einwirkung von Triaethylamin auf p-Nitrophenylacetylchlorid.

Unter früher beschriebenen Bedingungen wurden 17,5 Triaethylamin und 35 g p-Nitrophenylacetylchlorid — gelöst in 200 ccm absolutem Aether in Reaktion gebracht. Die Reaktion war besonders anfangs ziemlich heftig. Nachdem alles Säurechlorid zugegeben war, wurde einen Tag stehen gelassen, und hernach die gelbbraun gefärbte Masse abgesaugt. Die schwach gelbgefärbte ätherische Lösung liess auf Zusatz von Triaethylamin keinen Niederschlag mehr ausfallen und hinterliess nach dem Verdampfen des Aethers nur einen ganz geringen, schwarzgefärbten flüssigen Rückstand, der stark nach Triaethylamin roch und nicht näher untersucht wurde.

Der in Aether unlösliche Rückstand, welcher neben salzsaurem Triaethylamin das Condensationprodukt einschloss, wurde nach dem Absaugen mehreremals mit kaltem Wasser behandelt, das salzsaure Triaethylamin dadurch entzogen, durch Trocknen auf dem Wasserbade eingedampft, bei 120° getroknet und gewogen. Die Ausbeute an salzsaurem Triaethylamin betrug 23 g. Die Theorie verlangt 23,8 g, das sind 96,2 %. Der in Wasser unlösliche Rückstand, der das Condensationsproduckt darstellt, wurde nach dem Trocknen auf Ton zunächst Eisessig und Tierkohle behandelt und nach dem Abfiltrieren mit Wasser kalt gefällt. Es fiel ein gelbbraun gefärbter Körper aus von unscharfem Schmelzpunkt. Nach öfterem Lösen in Eisessig, dann in Alcohol und Fällen mit Wasser in der Kälte, erhielt ich ein mikrokrystallinisches Pulver von braungelber Farbe, unlöslich in Benzol, Ligroin, Aether, löslich in Methyl- und Aethylalcohol und in Eisessig. Der Körper zersetzte sich bei 143°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1) 0,2032 g Substanz lieferten 0,4360 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
2) 0,1850 g Substanz lieferten 0,3970 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
3) 0,1711 g Substanz lieferten bei 15° und 728 mm Druck 13,5 ccm Stickstoff.
4) 0,2349 g Substanz lieferten bei 15° und 720 mm Druck 17,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für:

$$C_5H_6O_3NCl - HCl \quad | \quad = (C_8H_5NO_3) \times$$

$$\times$$

Gefunden:

		I.	II.	III.	IV.
C	= 58,88 %	58,61 %	58,55 %	—	—
H	= 3,06 %	3,40 %	3,33 %	—	—
N	= 8,58 %	—	—	8,81 %	8,41 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung reinen Phenols im *Eykmann'schen* Apparat ergab folgende Resultate:

Gelöste Substanz I = 0,1704 g
Gelöste Substanz II + I = 0,3654 g
Lösungsmittel: 13,8 g reines Phenol
Gefrierpunktsdepression ad I = 0,2°
Gefrierpunktsdepression ad II = 0,425°
Konstante des Phenols 7500.

Berechnetes Molekulargewicht:	Gefundenes Molekulargewicht:
3 + 193 = 489	463
	467.

Eine zweite Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Siedepunktserhöhung reinen Eisessigs lieferte folgende mit obigem übereinstimmenden Werte:

Gelöste Substanz I = 0,1215 g
Gelöste Substanz I + II = 0,2865 g
Gelöste Substanz I + II + III = 0,4915 g
Lösungsmittel: 20 g reiner Eisessig.
Konstante des Eisessig: 2530.
Siedepunktserhöhung ad I = 0,035°
Siedepunktserhöhung ad II = 0,08°
Siedepunktserhöhung ad III = 0,135°

Berechnetes Molekulargewicht:	Gefundenes Molekulargewicht:
489.	441, 451, 463.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Nitropyronon vom Schmelzpunkt 143°.

1 g Nitropyronon wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 0,8 g frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt. Nach eintägigem Stehen wurde die Lösung zwei Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten zeigte sich immer noch kein Niederschlag. Die Lösung wurde alsdann in 100 ccm kaltes Wasser gegossen, wobei sich sofort ein

roter Körper ausschied, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit stark verdünnter Essigsäure auf Ton gebracht noch schmierige Beschaffenheit zeigte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Fällen mit wenig kaltem Wasser erhielt ich ein gelbrotgefärbtes Pulver, das den Schmelzpunkt 143° zeigte. Es wurde also das Ausgangsmaterial zurückerhalten und das Nitropyronon liefert kein Phenylhydrazon.

Einwirkung von 20% Kalilauge auf das Nitropyronon.

3 g des Condensationsproduktes vom Schmelzpunkt 143° wurden im Bombenrohr mit 30 g 20% Kalilauge erhitzt und zwar wurde die Temperatur langsam auf 160° gesteigert und 6—8 Stunden eingehalten. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet. Druck war nicht in ihr vorhanden. Ich erhielt eine stark dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, in der neben teilweise verkohlter Substanz eine feste Krystallmasse enthalten war. Nach dem Ausschütteln mit Aether ging nur wenig in denselben über, wohl in Chloroform. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung erhielt ich durch Fällen mit Petrolaether einen voluminösen gelben Körper vom Schmelzpunkt 178 bis 180°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Eisessig ohne Wasserzusatz erhielt ich eine schwach gelblichweisse Krystallmasse, die zwischen 204 bis 206° sich zersetzte. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Methyl- und Aethylalcohol, ferner löslich in Benzol, woraus er auf Zusatz von Petrolaether gefällt werden kann. Der alkalische Rückstand, in dem etwas verkohlte Substanz suspendiert war wurde nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Nach dem Ausaethern, Trocknen und Verdunsten des Aethers hinterblieb eine Krystallmasse die nach dem Umkrystallisieren aus wenig heissem Wasser den Schmelzpunkt 149—151° zeigte und sich als p-Nitrophenylessigsäure erwies.

Eine qualitative Probe des Körpers vom Schmelzpunkt 204—206° ergab, dass der Körper Stickstoff enthält und die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1) 0,2271 g Substanz gaben 0,4967 g CO_2 und 0,0861 g H_2O.
2) 0,2560 g Substanz gaben 0,5601 g CO_2 und 0,0993 g H_2O.
3) 0,2933 g Substanz lieferten bei 18° und 735 mm Druck 25 ccm Stickstoff.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{15}H_{12}N_2O_5$		I.	II.	III.
C =	60,00 %	59,65 %	59,71 %	—
H =	4,00 %	4,25 %	4,30 %	—
N =	9,33 %	—	—	9,67 %.

Phenylhydrazon des Di-p-nitrodiphenylacetons.

1 g des Dinitrodiphenylacetons vom Schmelzpunkt 206° wurde in 10 g Eisessig gelöst und dazu 2 g Phenylhydrazin gegeben. Die Lösung wurde einen Tag stehen gelassen und hierauf 2 Stunden auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Es entstand eine dicke rotbraun gefärbte Masse, die in 50 g Eiswasser gegossen, einen roten Körper ausfallen liess. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Wasser erhielt ich ein rotes kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 110—112° (Zersetzungspunkt). Die Ausbeute betrug 0,65 gr. Das Phenylhydrazon ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alcohol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger unlöslich. Die Lösung in concentrierter Schwefelsäure giebt mit Ferrichlorid bezw. mit Kaliumbichromat charakteristische Färbungen.

Die Analyse ergab:

I. 0,1860 g Substanz gaben 0,4385 g CO_2 und 0,0856 g H_2O
II. 0,2085 g Substanz lieferten bei 10° und 738 mm Druck 26,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{21}H_{18}N_4O_4$	I.	II.
C = 64,61 %	64,30 %	—
H = 4,61 %	5,01 %	—
N = 14,35 %	—	14,62 %.

Versuche, das Nitropyronon zu reduzieren.

Zunächst versuchte ich das Trinitropyronon nach der Methode von Zinin zu reducieren. Zu diesem Zwecke löste ich zwei Gramm des Körpers in überschüssigem Alcohol und versetzte vorsichtig solange mit 20 % Ammoniak, als kein Niederschlag entstand und leitete dann mehrere Stunden auf schwach geheiztem Wasserbad einen langsamen Strom Schwefelwasserstoff ein. Ich erhielt eine stark dunkelrotbraun gefärbte Flüssigkeit, in der sich etwas Schwefel abgeschieden hatte. Auf Zusatz von Wasser fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 143° zeigte und mit dem Ausgangsmaterials identisch war. Ich erhielt 1,6 g des Ausgangsmaterial zurück. Auch mit bereits fertigem alkoholischem Schwefelammon wurde der Nitrokörper in alkoholischer Lösung nicht reduciert. Ich versuchte daher den Körper mit Zinkstaub und Eisessig zu reducieren.

5 g Nitropyronon wurden in 50 g Essigsäure gelöst und allmählich am Rückflusskühler mit Zinkstaub versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt unter Zugabe einer weiteren Menge von Zinkstaub und Eisessig, bis die stark gelbbraun gefärbte Lösung allmählich farblos wurde, was in einigen Stunden erreicht war. Eine herausgenommene, filtrierte Probe liess auf Zusatz von Wasser keinen Niederschlag mehr ausfallen. Nach weiterem Erwärmen von zwei Stunden wurde von dem Zinkstaub abfiltriert und nach dem Verdünnen der Lösung solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zink ausgefällt war. Die saure Lösung wurde gut abgesaugt, auf

ein kleines Volum eingedampft und dann mit Alkalilauge im Ueberschuss versetzt, wobei ein hellgrüner flockiger Niederschlag ausfiel, der sehr schwer filtrierbar war. Auf Ton abgepresst erhielt ich ein hellgrünes Pulver, das sich ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure löste und nach dem Neutralisieren mit Ammoniak oder Alkali wieder als grünlichweisser, flockiger Niederschlag ausfiel. Der Körper (Rohprodukt) besass einen unscharfen Zersetzungspunkt zwischen 180—190° neben etwas unschmelzbarer Substanz.

Es gelang mir nicht das Reaktionsprodukt aus einem der gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln umzukrystallisieren und zu reinigen. Trotzdem sich das Produkt leicht in verdünnter Salzsäure löste, gelang es mir nicht ein krystallinisches Doppelsalz, wie das Platindoppelsalz zu erhalten.

Die Ausbeute war ausserdem eine sehr schlechte. Von den angewandten 5 g Trinitropyronon erhielt ich nach dem Reducieren nie mehr als 1 bis 1,5 g zurück.

Einwirkung von Ammoniak auf das Trinitropyronon.

2 g Trinitropyronon wurden mit 20 g 20% Ammoniakflüssigkeit im Bombenrohr zuerst 4 Stunden auf 100°, dann weitere 4 Stunden auf 130 bis 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet. Druck war nicht vorhanden. Der Inhalt sah dunkelbraun aus und enthielt etwas verkohlte Substanz. Die ammoniakalische Lösung wurde unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein flockiger rotbrauner Niederschlag in grosser Menge ausfiel, der verhältnismässig schwer filtrierbar war. Nach dem Absaugen war das Produkt von schmieriger Beschaffenheit und wurde in solcher Form auch aus den üblichen organischen Lösungsmitteln erhalten. Nach mehrmaligem Lösen in Alcohol und Fällen mit Wasser erhielt ich ziegelrotes Pulver von unscharfem Zersetzungspunkt 160—168°. Es gelang mir aber nicht, das Condensationsprodukt in reiner Form zu erhalten, wie eine Stickstoffanalyse zeigte.

III.
Einwirkung von Crotonylchlorid auf Triaethylamin.

Die Einwirkung von Triaethylamin auf das von Phosphoroxychlorid befreite und frisch bei 124—125° destillierte Chlorid[1]) der Crotonsäure ist eine sehr heftige. Unter den beschriebenen Bedingungen wurden 34 g Triaethylamin, verdünnt mit 100 g trockenem Benzol, — mit 35 g Crotonsäurechlorid ebenfalls in Benzollösung, in Reaktion gebracht.

Während sich anfangs farblose Krystalle abschieden, wird die Reaktionsmasse sehr bald braun bis schwarz und ist nach Vollendung der Reaktion zu einer schwarzen mit Krystallen von salzsaurem Triaethylamin durchsetzten Masse erstarrt. Nach eintägigem Stehen wurde abgenutscht und im Soxletapparat mit einer Benzol-Aetherlösung extrahiert, bis das Filtrat farblos abtropfte, der zurückgebliebenen Reaktionsmasse wurde mit Wasser das salzsaure Salz der tertiären Base entzogen, während ein brauner amorpher Körper zurückblieb dessen Ausbeute nach dem Trocknen auf Ton ca. 5 g betrug.

Das salzsaure Triaethylamin wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und im Trockenschrank bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ich erhielt 44,8 g Triaethylaminchlorhydrat als weisse geruchlose Krystallmasse. Die Theorie verlangt 46,3 g d. s. 96,8%. Die Abscheidung des salzsauren Triaethylamins war also nahezu quantitativ verlaufen.

Die Benzol-Aetherlösungen liessen auf Zusatz von einem Tropfen Triaethylamin keinen Niederschlag mehr ausfallen. Dieselben wurden vereinigt und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterblieb eine rotbraune dicke Flüssigkeit, die nach zweimaligem Destillieren im Vakuum bei 10—15 mm Druck zwischen 115—118° als schwach hell-

[1]) Chem. Centr. Blatt 1898, II, 663.

gelbgefärbte Flüssigkeit überdestillierte. Die Ausbeute nach zweimaligem Destillieren betrug 4 g.

Die Flüssigkeit war halogen und stickstofffrei. Mit Wasser erwärmt, ging das hellgelbgefärbte flüssige Condensationsprodukt in Lösung. Die Lösung zeigte saure Reaktion und den charakteristischen Geruch der Crotonsäure. Zur Trockne eingedampft, hinterblieb ein fester Körper, der nach mehrstündigem Liegen auf Ton einen Schmelzpunkt von 71° zeigte. Der Siedepunkt als auch das Analysenresultat charakterisierten das flüssige Condensationsprodukt als das Anhydrid der Crotonsäure.

Die Analyse ergab aus 0,1542 gr Substanz
0,3537 g CO_2 und 0,0868 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{10}O3$	
C = 62,33 %	62,51 %
H = 6,50 %	6,25 %.

Neben diesem flüssigen Reaktionsprodukt erhielt ich, wie schon oben erwähnt, einen festen, braun gefärbten Körper, der beim Lösen des Triaethylaminchlorhydrats zurückblieb. Auf Ton abgepresst, sah der Körper verhältnismässig gut aus, als ich aber suchte, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, stellten sich erhebliche Schwierigkeiten ein. Das feste Condensationsprodukt aus Crotonsäurechlorid ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, nur geringe Mengen lösten sich in Eisessig und Aceton; es löst sich auch in Sodalösung und in Alkalilauge mit dunkelbrauner Farbe auf und fällt beim Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure in braunen Flocken wieder aus, die äusserst schwer filtrierbar waren und auf Ton gebracht, schmierige Beschaffenheit zeigten. Der Körper war absolut nicht krystallinisch zu erhalten.

Ebenso zeigte er keinen genauen Schmelzpunkt. Das Condensationsprodukt bläht sich beim Erhitzen im Schmelz-

punktröhrchen bei ca. 130° auf und hinterlässt bei ca. 200° eine schwarzbraune Masse. Alle Versuche, das feste Condensationsprodukt zu reinigen und zum Krystallisieren zu bringen, schlugen fehl, und es wurde von einer weiteren Untersuchung des Polymerisationsproduktes Abstand genommen.

IV.
Isobutyrylchlorid und Triaethylamin.

Die Umsetzung von Isobuttersäurechlorid und Triaethylamin geschah im Wesentlichen nach der früher für die Darstellung von Diketotetramethylcyclobutan ausgearbeiteten Vorschrift[1]), nur mit dem Unterschiede, dass nach Beendigung der Hauptreaktion noch etwas Triaethylamin im Ueberschuss hinzugefügt wurde, bis der Säurechloridgeruch vollständig verschwunden und man deutlich den Triaethylamingeruch wahrnehmen konnte. Nachdem das feste p-Diketo-tetramethylcyclobutan mit Ligroin zur Abscheidung gebracht war, wurden die im Benzol-Petrolaether-Filtrat enthaltenen öligen Produkte in einem Kolben mit *Hempel'schen* Aufsatz einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen. Bis 160° gingen nur wenige Tropfen über, (Isobuttersäure, Siedepunkt 153°, war also nur in ganz geringen Mengen enthalten). Ebenso klein war Fraktion II (Siedepunkt 160 bis 175°), in welcher das von *Staudinger* beschriebene, flüssige, isomere Diketon (Sdp. 169—171°) nicht beobachtet werden konnte. Die Fraktion III (Sdp. 175—182°) roch stechend und enthielt Isobuttersäureanhydrid Sdp. 179°.

Der Hauptanteil sott zwischen 189 und 196°, während der noch verbleibende Rest nur unter stark vermindertem Druck destilliert werden konnte.

Die Hauptfraktion ging bei abermaliger Rektification konstant bei 192—193° über und stellt ein schwach gelblich

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1648 (1906).

gefärbtes Oel dar, das beim Stehen am Licht bald farblos wurde. Der Geruch des bei 192 bis 193° siedenden Körpers ist sehr eigentümlich und anhaftend, er erinnert etwas an Menthol bezw. an das feste p-Diketo-tetramethylcyclobutan.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1) 0,2467 gr Substanz lieferten 0,6330 g CO_2 und 0,260 g H_2O.

2) 0,1687 gr Substanz lieferten 0,4280 g CO_2 und 0,1809 g H_2O.

3) 0,1432 g Substanz lieferten bei 15° und 733 mm Druck 11 ccm Stickstoff.

4) 0,2826 g Substanz gaben bei 15° und 737 mm Druck 21,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für:			Gefunden:	
$C_{10}H_{21}ON$	I.	II.	III.	IV.
C = 70,17%	69,81%	70,39%	—	—
N = 12,28%	11,70%	11,81%		
H = 8,18%	—	—	8,68%	8,6%.

Um festzustellen, ob dem Condensationsprodukt vom Siedepunkt 192–193° die Formel $C_{10}H_{21}ON$ oder ein Vielfaches derselben zukommt, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt und zwar mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung reinem thiophenfreien Benzols, wobei sich ergab, dass dem Körper die einfache Formel $C_{10}H_{21}ON$ zukommt:

Gelöste Substanz I = 0,4458 g
Gelöste Substanz I × II = 0,7358 g
Lösungsmittel: 13 g thiophenfreies Benzol.
Gefrierpunktsdepression ad I = 1,02°
Gefrierpunktsdepression ad II = 1,655°
Konstante des Benzols: 4900
Berechnetes Molekulargewicht: 171
Gefundenes Molekulargewicht:

Brom in Eisessig wird durch das Condensationsprodukt fast momentan entfärbt. Eine alkalische Lösung des Körpers entfärbt Kaliumpermanganat augenblicklich. Zur Kontrolle

wurde ungefähr die gleiche Menge Zimmtsäure in Eisessig gelöst und Brom hinzugefügt. Es tritt fast augenblicklich Entfärbung ein. Die ungefähr gleiche Menge Zimmtsäure in Sodalösung entfärbte Kaliumpermanganat auch sofort. Das Dimethylketentriaethylium leitet in wässeriger Lösung den elektrischen Strom nicht. Durch Kochen mit Wasser verdünnten Säuren und Alkalien wird das Oel nicht verändert, wenigstens lässt sich eine Abspaltung von Triaethylamin nicht beobachten. Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck bis auf 120° wird das Ketenium nicht verändert. Dagegen kann man mit concentrierter Salzsäure unter Druck eine glatte Spaltung bewirken.

Einwirkung von concentrierter Salzsäure auf Dimethylketentriaethylium.

1,9496 g Substanz wurden mit dem fünffachen Volum rauchender Salzsäure drei Stunden lang im Bombenrohr auf 120 -130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt in einem geräumigen Kolben unter guter Kühlung vorsichtig alkalisch gemacht, worauf das in Freiheit gesetzte Triaethylamin abdestilliert und in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde. Der durch Verdampfen der salzsauren Lösung erhaltene Rückstand wurde bei 120° getrocknet und gewogen. Das bei 253° schmelzende Triaethylaminchlorhydrat wog 1,45 g, während theoretisch 1,567 g zu erwarten gewesen wären, das sind 93% der Theorie.

Der Destillationsrückstand wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers, hinterblieb eine stechend riechende Flüssigkeit, welche zwischen 153 bis 155° destillierte. Siedepunkt der reinen Isobuttersäure 155°. Erhalten wurden 0,95 g Isobuttersäure, während 1,05 zu erwarten waren, das sind 95% der Theorie.

Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf Dimethylketentriaethylium.

3 g Dimethylketentriaethylium wurden in Alcohol gelöst und dazu eine concentrierte Lösung von 2,8 g Kaliumacetat hinzugegeben. Die Lösung blieb klar. Als sich nach 8-tägigem Stehen kein Niederschlag zeigte, wurde das Ganze mit 50 g Wasser versetzt, wobei sich ein farbloses Oel abschied, das nach dem Ausäthern und Verdampfen des Extraktionsmittels sich als Ausgangsmaterial erwies. (Sdp. 192°).

Aethylmagnesiumbromid und Dimethylketentriaethylium.

Aus 1,4 Magnesiumspähnen, 6, 3 Aethylbromid und 50 ccm absolutem Aether wurde auf bekannte Weise die ätherische Aethylmagnesiumbromidlösung hergestellt. Hierzu wurde allmählich in kleinen Anteilen eine Lösung von 10 g Dimethylketentriaethylium in 50 ccm absolutem Aether beigefügt. Es fand, trotzdem die Flüssigkeit nicht gekühlt wurde, keine merkbare Reaktion statt und die ätherische Lösung geriet kaum ins Sieden. Nach eintägigem Stehen und öfterem Umschütteln wurde das Reaktionsprodukt mit Eis und einer zur völligen Zersetzung genügenden, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuerten Menge Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Aetherauszug hinterliess ein schwach gelbgefärbtes Oel, das sich durch den Siedepunkt 192° als Ausgangsmaterial erwies.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Dimethylketentriaethylium.

10 g Dimethylketentriaethylium werden in einem geräumigen Rundkolben mit 250 g verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf siedendem Wasserbade solange mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die violette Farbe des Permanganats bestehen bleibt. Der Ueberschuss an Permanganat wurde mit wenigen Tropfen schwefliger Säure entfernt

und die Reaktionsmasse nach dem Erkalten und halbtägigen Stehen mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlies nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers eine stark stechend riechende Flüssigkeit, die nach zweimaligem Destillieren bei gewöhnlichem Druck konstant bei 118° überging und sich als Essigsäure erwies. Die Säure gab nach dem genauen Neutralisieren mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silberacetat und mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung, die beim Kochen der Lösung verschwindet und einen braunroten Niederschlag liefert. Als Oxydationsprodukt bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung hatte sich also Essigsäure gebildet.

Der Rückstand wurde zunächst auf dem Wasserbade auf die Hälfte seines Volumens eingedampft und dann unter gutem Abkühlen mit Alkalilauge im Ueberschuss versetzt. Es war kein Geruch nach Triaethylamin wahrnehmbar, auch nicht beim Erwärmen. Es hatte also auch Oxydation der Tertiärbase stattgefunden. Auch bei der Oxydation von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in der Wärme findet ebenfalls Oxydation zu Essigsäure statt. Es gelang mir dabei nicht, die auftretenden Zwischenprodukte Aceton und Triaethylamin zu isolieren.

Hochsiedende Bestandteile aus Isobutyrylchlorid und Triaethylamin.

Das bei der Darstellung von p-Diketo-tetrametyl-cyclobutan und Dimethyketentriaethylium (aus Isobutyrylchlorid und Triaethylamin) zurückgebliebene Oel sott bei gewöhnlichem Druck über 200°, wobei es sich teilweise zersetzte. Dagegen liess sich die dicke ölige Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck destillieren. Es gelang mir aber nicht eine konstant siedende Fraktion daraus zu erhalten, obwohl ich im Vakuum mehreremals fraktionierte. Das hochsiedende Produkt ging bei 20—25° mm Druck zwischen 140 bis 220° über als an-

fangs gelbliches dickes Oel, das sich nach dem Destillieren allmählich dunkel färbte. Eine auch nur kurze Zeit konstant siedende Fraktion konnte ich daraus nicht erhalten.

V.

Phenylchloracetylchlorid und Triaethylamin.

In einem mit Rückflusskühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben von einem Liter Inhalt, aus dem die Luft durch trockenen Wasserstoff verdrängt war, wurde zu 59,3 g Triaethylamin — verdünnt mit gut getrocknetem niedrig siedendem Ligroin — 111 g Phenylchloracetylchlorid — gelöst in 150 g Ligroin — langsam unter häufigem Umschwenken mit Hilfe eines Tropftrichters hinzugefügt. Es fand sogleich heftige Reaktion statt unter bedeutender Wärmeentwicklung, so dass stark gekühlt werden musste. Bereits der erste Tropfen Phenylchloracetylchlorid brachte einen deutlich weissen Niederschlag von Triaethylaminchlorhydrat hervor, der sich beim Hinzufügen des übrigen Teils augenblicklich stark vermehrte. Nach Beendigung dieser Hauptreaktion wurde noch etwas überschüssiges Triaethylamin hinzugefügt bis kein Geruch nach Säurechlorid mehr wahrnehmbar ist und der Triaethylamingeruch deutlich hervortritt und nicht mehr verschwindet. Das Reaktionsprodukt, das eine dicke gelbliche Masse darstellte, liess ich bis zum andern Tag stehen. Hierauf wurde gut abgenutscht, mit wenig Aether nachgewaschen und das gelbgefärbte Condensationsprodukt im Soxlettapparat mit Benzol und Aether bis zum farblosen Ablaufen des Extraktionsmittels ausgezogen. Das zurückgebliebene rohe Triaethylaminhydrochlorid wurde in wenig Wasser gelöst, mit Aether einmal ausgeschüttelt, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Erhalten wurden 79,5 g salzsaures Triaethylamin, während 80,7 g zu erwarten waren, das sind 98,2% der Theorie.

Die stark gelbbraun gefärbten Aether-Ligroin-Filtrate und Extrakte hinterliessen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck eine dicke gelblichbraune Masse, die zunächst nicht fest werden wollte und sich auch im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe nicht destillieren liess. Dagegen konnte das Reaktionsprodukt im Hochvakuum bei 0,1 mm Druck mit der *v. Reden'schen* schwingenden Quecksilberluftpumpe unter Vorschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Sicherheitsflasche bei 138—142°[1]) als hellgelbe dicke Flüssigkeit überdestilliert werden. Dieselbe hatte einen angenehmen nicht stechenden Geruch und erstarrte beim Eintauchen in flüssige Luft zu einer kolophoniumartigen, spröden Masse, welche bei Zimmertemperatur zwar wieder dickflüssig wurde, sich aber nach einigen Tagen zum grössten Teil in fast farblose Kryställchen verwandelte, welche sich beim Reiben der Gefässwand so stark vermehrten, dass die ganze Masse fest wurde. Von noch anhaftendem Oel auf Tontellern befreit, wurde das Produkt noch kurze Zeit in methylalcoholischer Lösung mit wenig Tierkohle erwärmt und nach dem Filtrieren und und starkem Abkühlen vorsichtig mit wenig Wasser gefällt. Man erhält auf diese Weise ein farbloses Krystallpulver, welches nach gründlichem Trocknen im Vakuumexikator den Schmelzpunkt 51° zeigt und Stickstoff als auch Chlor enthält.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0,1185 g Substanz gaben bei 15° und 734 mm Druck 6,4 ccm Stickstoff.

2) 0,1909 g Substanz gaben bei 0,4609 g CO_2 und 0,1405 g H_2O.

3) 0,1806 g Substanz lieferten 0,1025 g AgCl.

4) 0,1466 g Substanz lieferten 0,0799 g AgCl.

[1]) Bei einer weiteren Destillation siedete das Produkt unter 0,25 mm Druck bei 150—155°.

Berechnet für:		Gefunden:		
$[C_6H_5CHClCOCl—HCl + N(C_2H_5)_3] +$				
$= [C_{14}H_{20}NOCl] +$	I.	II.	III.	IV.
C = 66,27 %	—	65,89 %	—	—
H = 7,89 %	—	8,17 %	—	—
N = 5,52 %	5,78 %	—	—	—
Cl = 14,00 %	—	—	13,64 %	13,89 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Körpers mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung reinen thiophenfreien Benzols ergab, dass dem Condensationsprodukt die Formel $C_{14}H_{20}NOCl$ zukommt.

Gelöste Substanz I = 0,1068 g
Gelöste Substanz I + II = 0,2566 g
Lösungsmittel: 13 g thiophenfreies Benzol.
Gefrierpunktserniedrigung ad I = 0,17°
Gefrierpunktserniedrigung ad II = 0,41°
Konstante des Benzols: 4900.
Berechnetes Molekulargewicht: 203.
Gefundenes Molekulargewicht: 236,237.

Das Phenyl-chlor-keten-triaethylium ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich; es ist ein relativ beständiger Körper; das Chloratom sitzt ziemlich fest, da auch mit siedendem Wasser keine Veränderung eintritt und erst beim Erwärmen mit alcoholischem Kali Abscheidung von Chlorkalium erfolgt. Eine Abspaltung des stickstoffhaltigen Restes ist unter diesen Bedingungen nicht konstatierbar; dieselbe erfolgt vielmehr beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck.

Einwirkung von Wasser unter Druck auf Phenyl-chlor-keten-triaethylium.

0,5 g Phenyl-chlor-keten-triaethylium werden mit 25 gr Wasser zuerst 4 Stunden auf 120°, dann weitere 3 Stunden auf 150—160° im Bombenrohr erhitzt. Der erhaltene Rohrinhalt war mit Oeltropfen durchsetzt und roch nicht

nach Triaethylamin. Der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand krystallisierte aus verdünnten Alcohol und zeigte dann den Schmelzpunkt (51°) des unverändertem Ausgangsmaterials. Gegen Erhitzen mit Wasser unter Druck ist das Phenyl-chlor-keten-triaethylium also beständig.

Abspaltung des Triaethylamins aus dem Phenyl-chlor-keten-triaethylium.

0,488 g Substanz wurden mit 15 g rauchender Salzsäure drei Stunden lang im Bombenrohr auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die klare Flüssigkeit in einem Rundkolben unter starker Kühlung vorsichtig mit Alkalilauge im Ueberschuss versetzt und das dabei freigewordene Triaethylamin abdestilliert und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die saure Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, wobei eine rein weisse Masse hinterblieb, die bei 120° getrocknet und gewogen wurde. Ich erhielt 0,219 g salzsaures Triaethylamin vom Schmelzpunkt 253° das sind 95% der Theorie. Die Theorie verlangt 0,231 g Triaethylaminhydrochlorid.

Der Destillationsrückstand wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers eine zähe Masse, die beim Reiben mit dem Glasstab allmählich fest wurde. Aus Benzol umkrystallisiert zeigte sich der Schmelzpunkt der Mandelsäure (118°).

Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf Phenyl-chlor-keten-triaethylium.

1 gr Phenyl-chlor-keten-triaethylium wurden in 5 g Alcohol gelöst und dazu eine concentrierte Lösung von 1,5 g Semicarbazidchlorhydrat in Wasser und eine alkoholische Lösung von 1,4 g Kaliumacetat gegeben. Die Lösung blieb zunächst klar. Nach eintägigem Stehen hatten sich in der

Flüssigkeit farblose Krystallflocken abgesetzt; nach weiterem zweitägigem Stehen wurde dem Ganzen so lange Wasser zugesetzt als sich noch die Bildung eines Niederschlages wahrnehmen liess. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alcohol zeigten sie den Schmelzpunkt 51°. Ich hatte also das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Phenylhydrazin und Phenyl-chlor-keten-triaethylium.

1 g Phenyl-chlor-keten-triaethylium vom Schmelzpunkt 51° wurde in 5 g Eisessig gelöst und dazu zwei Gramm frisch destilliertes Phenylhydrazin gegeben. Als sich nach dreitägigem Stehen kein Niederschlag zeigte, wurde die Reaktionsmasse 2 Stunden lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und das Ganze nach dem Erkalten in 50 g Eiswasser gegossen. Es fiel ein Niederschlag aus, der beim Reiben mit dem Glasstab allmählich krystallinisch wurde. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich das Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 51° zurück.

VI.
Chloracetylchlorid und Triaethylamin.

Unter Wahrung derselben Vorsichtsmassregeln, wie bei der Einwirkung von Triaetylamin auf Phenyl-chlor-acetylchlorid, wurde zu 97 g Triaethylamin, verdünnt mit 200 g Ligroin — 63 g Chloracetylchlorid in Ligroin tropfenweise hinzugefügt. Es fand schon bei Zusatz vom ersten Tropfen Säurechlorid äusserst heftige Reaktion statt, so dass stark mit einer Kältemischung gekühlt werden musste. Benzol oder Schwefelkohlenstoff eignen sich weniger als Lösungsmittel, da hier schon bei Zusatz vom ersten Tropfen Säurechlorid Schwärzung eintritt. Während sich aber anfangs farblose Krystalle abschieden, wird die Reaktionsmasse allmählich schwarz und

ist nach Vollendung der Reaktion zu einer schwarzen, mit Krystallen salzsauren Triaethylamin durchsetzten Masse erstarrt. Nach eintägigem Stehen wurde das salzsaure Triaethylamin abgenutscht und im Soxlettapparat mit trockenem Benzol extrahiert, bis das Filtrat farblos abtropfte. Nach dem Trocknen erhielt ich 96,3 g an salzsaurem Triaethylamin, während die Theorie nur 77,6 g verlangt. Die feste stark dunkelbraun gefärbte Masse, wurde daher mehreremals mit warmem Wasser behandelt, die etwas gefärbte Lösung eingedampft und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diesmal erhielt ich 75.9 g Triaethylaminhydrochlorid vom Schmelzpunkt 253°, das sind 96% der Theorie. Der beim Extrahieren mit Wasser ungelöst gebliebene Anteil war schwarz gefärbt, schwer filtrierbar und von schmieriger Beschaffenheit. Nach dem Trocknen auf Ton betrug die Ausbeute dieses festen Condensationsproduktes ca. 25 g. Dasselbe wurde nun längere Zeit mit Alcohol und Tierkohle auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Filtrieren erhielt ich eine schwarze Lösung, die nach dem Fällen mit Wasser einen braunschwarzen flockigen Niederschlag ausfallen liess, der absolut nicht krystallinisch aussah.

Das feste Condensationsprodukt aus Chloracetylchlorid ist unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol, schwer löslich in Aceton, leichter löslich in Alcohol, ferner in Alkalilauge und in Sodalösung, woraus es nach dem Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure wieder als amorpher, flockiger schwarz brauner Niederschlag ausgefällt werden kann, der sehr schwer filtrierbar ist. Das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Triaethylamin auf Chloracetylchlorid konnte auf keinerlei Weise gereinigt und zur Analyse gebracht werden.

Ausser diesem festen hochmolekularen Condensationsprodukt konnte noch ein flüssiger Körper in äusserst geringer Menge isoliert werden. Derselbe ist in dem Ligroin-Benzol-Extrakt enthalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermin-

dertem Druck abdestilliert, wobei ein gefärbtes Oel zurückblieb, dessen Menge 1,5 g (Rohprodukt) betrug. Im Vakuum bei 10 mm Druck destillierte dasselbe zwischen 120 bis 125° als beinahe farblose Flüssigkeit über, die sich am Licht allmählich dunkel färbt. Wegen der geringen Menge an Ausbeute und der ungenügenden Reinigung konnte nur eine Stickstoff- und Halogen-Bestimmung ausgeführt werden. Wie eine qualitative Probe zeigte, enthält das Condensationsprodukt sowohl Chlor als auch Stickstoff.

1) 0,4540 g Substanz gaben 0,3901 g AgCl.
2) 0,2400 g Substanz lieferten bei 17° und 740 mm Druck 14,8 ccm Stickstoff.
3) 0,1565 g Substanz gaben bei 17° und 740 mm Druck 10,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für:		Gefunden:		
$[CH_2ClCOCl—HCl + N(C_2H_5)_3] +$				
$= [C_8H_{16}NOCl] +$		I.	II.	III.
Cl =	20,00 %	21,23 %	—	—
N =	7,90 %	—	7,15 %	7,46 %.

Der zu hohe Chlorgehalt dürfte sich erklären lassen durch die Bildung von Chloressigsäure-anhydrid CH_2Cl-$CO—O—COCH_2Cl$, das bei 10 mm Druck zwischen 108—110° siedet, also dem Siedepunkt unseres Condensationsproduktes sehr nahe liegt.

VII.

Einwirkung von Ammoniak auf p-Diketo-tetramethyl-cyclobutan.

2 g p-Diketo-tetrametyl-cyclobutan wurden mit 10 g 20% Ammoniakflüssigkeit im Einschlussrohr zuerst 3 Stunden auf 80—100°, dann weitere drei Stunden auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet. Druck war nicht vorhanden. Der Inhalt war schön krystallisiert und etwas bräunlich gefärbt. Derselbe wurde mehreremals mit

Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen verdunstet. Es hinterblieb eine farblose filzartige Masse, die nicht mehr den charakteristischen Geruch des Diketons besass. Die Ausbeute an Rohprodukt war nahezu quantitativ. Die Mutterlauge liess sowohl beim Einengen auf dem Wasserbade, als auch beim Ansäuren keinen Niederschlag mehr ausfallen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhielt ich einen Filz farbloser, langer, seidenglänzender Nadeln, welche bei 108,5° schmelzen und sublimierbar sind, wenn auch nicht so leicht wie das ursprüngliche Diketon. Eine qualitative Probe ergab, dass der Körper Stickstoff enthält.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1) 0,1253 g Substanz lieferten bei 17° und 738 mm Druck 11,8 ccm Stickstoff.
2) 0,0733 g Substanz lieferten bei 19° und 735 mm Druck 6,8 ccm Stickstoff.
3) 0,1598 g Substanz gaben 0,404 g CO_2 und 0,1333 g H_2O.
4) 0,1411 g Substanz gaben 0,3555 g CO_2 und 0,1176 g H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:			
	das Monoiminoketon				
	$C_8H_{13}NO$	I.	II.	III.	IV.
C =	69,09%	—	—	68,76%	68,70%
H =	9,35%	—	—	9,32%	9,40%
N =	10,09%	10,43%	10,38%	- -	—

Ein Diminokörper ($C_8H_{14}N_2$) würde 20,29% Stickstoff verlangen. Das Iminoketo-tetramethylcyclobutan ist leicht löslich in Aether, Alcohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich dagegen in Ligroin und in Wasser. Es besitzt basische Eigenschaften, denn es löst sich in Mineralsäuren ziemlich leicht auf. In verdünnter Salzsäure beim Erwärmen, in concentrierter Salzsäure sofort schon in der Kälte; indes gelang es nicht, krystallisierte bezw. gut charakterisierte Salze darzustellen.

Spaltung des Iminoketons.

Der Iminokörper vom Schmelzpunkt 108,5° ist gegen kochendes Wasser beständig, erst auf Zusatz von Mineralsäuren erfolgt Spaltung, es verflüchtigt sich p-Diketo-tetramethyl-cyclobutan, leicht erkenntlich an dem charakterischen Geruch, während die Flüssigkeit nach Zugabe von überschüssiger Alkalilauge nach Ammoniak riecht. Eine glatte Spaltung erreicht man durch Erhitzen unter Druck.

0,3 g Iminoketon wurden mit 5 g concentrierter Salzsäure zuerst drei Stunden auf 80 bis 100°, dann weitere drei Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre wurde der Inhalt ausgeäthert und nach dem Trocknen des Aethers ander Luft verdampft, wobei man eine feste Krystallmasse erhielt, welche nach Geruch und Schmelzpunkt (115—116°) das ursprüngliche p-Diketo-tetramethyl-cyclobutan war. Der ätherunlösliche Anteil entwickelte auf Zugabe von Alkalilauge deutlich Ammoniak.

Phenylhydrazon des Monoiminoketons.

0,5 g Iminoketo-tetramethyl-cyclobutan vom Schmelzpunkt 108,5° wurden in wenig Eisessig gelöst und mit 2 g Phenylhydrazin versetzt. Nach eintägigem Stehen wurde noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und dann das Ganze in 50 g Eiswasser gegossen. Es schied sich sofort eine rötlich weisse Masse aus, die nach dem Absaugen, Auswaschen mit verdünnter Essigsäure und Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt 121° zeigte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol bildete das Phenylhydrazon farblose Kryställchen vom Schmelzpunkt 126°, die für die Analyse im Vakuumexikator über Paraffin getrocknet wurden.

Die Mutterlauge sah stark rotbraun gefärbt aus und liess beim Einengen den Rest des Hydrazons zurück.

Die Ausbeute an reinem Iminoketophenylhydrazon betrug 0,5 g.

Die Analyse des Phenylhydrazons ergab folgende Resultate:

1) 0,0776 g Substanz lieferten bei 23° und 732 mm Druck 13 ccm Stickstoff.
2) 0,0867 g Substanz lieferten bei 22° und 735 mm Druck 14,5 ccm Stickstoff.
3) 0,1251 g Substanz gaben 0,3350 g CO_2 und 0,0945 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{19}N_3$	I.	II.	III.
C = 73,33%	—	—	73,02%
H = 8,32%	—	—	8,40%
N = 18,34%	18,60%	18,41%	
Summa = 99,99%			

Das Phenylhydrazon des Monoimino-keto-tetramethylcyclobutans ist leicht löslich in Methyl- und in Aethylalcohol, sowie in heissem Benzol. Durch Erwärmen mit concentrierter Salzsäure wird es gespalten. Die Lösung des Phenylhydrazons in concentrierter Schwefelsäure giebt mit Eisenchlorid bezw. Kaliumbichromat charakteristische Färbungen.

VIII.
Methylmagnesiumbromid und p-Diketo-tetramethylcyclobutan.

1,4 g Magnesiumspähne werden sorgfältig getrocknet und in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit einem Körnchen Jod versetzt. Hierauf lässt man unter Umschütteln aus einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Tropftrichter langsam 7 g Bromaethyl in 50 ccm über Natrium destilliertem Aether hinzufliessen. Schon nach Zugabe weniger Tropfen der Aetherlösung geriet der Aether lebhaft ins Sieden. Nach einer Stunde wurde der Kolben auf ein schwach geheiztes Wasserbad gesetzt und noch kurze Zeit im Sieden erhalten, wobei alles Magnesium in Lösung ging. Hierauf

wurde allmählich in kleinen Anteilen durch einen Tropftrichter eine Lösung von 4,2 g p-Diketo-tetramethylcyclobutan in 150 ccm absolutem Aether hinzugegeben. Es fand ausserordentlich starke Reaktion statt, wobei der Aether lebhaft ins Sieden geriet. Das Vermischen beider Lösungen wurde deshalb unter guter Kühlung mit Eiswasser vollzogen. Die Mischung wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln ca. 12 Stunden stehen gelassen. Die entstandene complexe Verbindung blieb in Lösung. Dieselbe wurde alsdann mit Eisstücken und einer zur völligen Zersetzung genügenden, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuerten Menge Wasser versetzt und schliesslich mit Aether mehreremals ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers ein Oel, das bei 30 mm Druck zwischen 128—130° beinahe ganz farblos überging und einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Analyse wurde das Oel nochmals destilliert, wobei ich folgende Werte erhielt:

1) 0,1130 g Substanz gaben 0,2969 g CO_2 und 0,1225 g H_2O.

2) 0,1649 g Substanz gaben 0,4350 g CO und 0,1830 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{12}H_{24}O_2$	I.	II.
C = 72,00%	71,70%	71,60%
H = 12,00%	12,05%	12,32%

Ueberführung des tertiären Alkohols in das Dijodid, Reduktion zum Kohlenwasserstoff.

4 g tertiärer Alkohol wurden in 15,0 Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° gelöst. Alsbald erwärmte sich die Mischung und das Jodid schied sich nach kurzer Zeit als braunes Oel ab. Ein kleiner Teil des Dijodids wurde nach

dem Neutralisieren mit Soda mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers zu destillieren versucht. Da das Jodid sich aber selbst bei der Destillation im Vakuum zu zersetzen begann, wurde auf die Isolierung des Jodides verzichtet und dasselbe direkt in den Kohlenwasserstoff übergeführt.

Zu dem Gemisch wurde Eisessig bis zur Auflösung der Oelschichte gegeben und allmählich 30 g Zinkstaub unter Rückflusskühlung hinzugefügt.

Die gelbgefärbte Lösung wurde alsbald farblos und nach eintägigem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler war die Reduktion beendet. Die vom Zinkstaub abgesogene Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Soda neutralisiert und der Kohlenwasserstoff mit Wasserdämpfen übergetrieben, dann nach dem Isolieren des Kohlenwasserstoffs mit Aether, zur Oxydierung ungesättigter Substanzen in der Kälte unter Zusatz von etwas Sodalösung mit 3 % Kaliumpermanganat behandelt, bis die Färbung des Kaliumpermanganats $^1/_4$ Stunde bestehen blieb.

Nach nochmaligem Uebertreiben mit Wasserdampf, Aussalzen, Ausäthern, Trocknen und Verdunsten des Aethers und Destillieren erhält man den Kohlenwasserstoff als eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmen Geruch vom Siedepunkt 123—125°.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff ist gegen Kaliumpermanganat und Soda völlig beständig, Brom addiert er ebenfalls nicht und wird von concentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen.

Zur Analyse wurde der Kohlenwasserstoff mehreremals destilliert und eine bei 125° konstant siedende Fraktion dazu verwendet.

I. 0,1145 g Substanz gaben 0,3588 g CO_2 und 0,1419 g H_2O.

II. 0,0888 g Zubstanz gaben 0,2768 g CO_2 und 0,1114 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{12}H_{24}$	I.	II.
C = 85,7 %	85,35 %	85,45 %
H = 14,3 %	13,89 %	13,98 %
Summa = 100 %.		

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte mit Hilfe der Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Victor *Mayer*.

Substanz I = 0,2911 g.

Dieselbe ergab bei 15° und 735 mm Druck 45,4 ccm Gas, welche bei 0° und 760 mm Druck einen Raum von 40,9 ccm einnehmen.

Gefundenes Molekulargewicht = 159.

Substanz II = 0,0955 g.

Dieselbe ergab bei 18° und 724 mm Druck 15,1 ccm Gas, welche bei 0° und 760 mm Druck einen Raum von 13,3 ccm einnehmen.

Gefundenes Molekulargewicht = 157.
Berechnetes Molekulargewicht = 168.

IX.
Adipinsäurechlorid und Triaethylamin.

In einem mit Rückflusskühler und aufgesetzten Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben von 1 Liter Inhalt wurde zu 55,5 g Triaethylamin — verdünnt mit 200 g gut getrocknetem Benzol — 50 g Adipinchlorid — ebenfalls in benzolischer Lösung — allmählich mit Hilfe eines Tropftrichters unter gutem Umschütteln eingetragen. Schon bei Zusatz

vom ersten Tropfen Säurechlorid fand unter Zischen äusserst heftige Reaktion statt, so dass der Kolben stark gekühlt werden musste. Nach eintägigem Stehen wurde die stark gelbbraun gefärbte Masse abgenutscht, mit absolutem Aether und Benzol nachgewaschen und im Soxlettapparat mit Benzol extrahiert, bis das Lösungsmittel farblos abtropfte. Der Rückstand wurde in Wasser vollständig gelöst, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der getrocknete, beinahe ganz farblose Körper zeigte den Schmelzpunkt 253° und wog 73 g, die Theorie verlangt 75,5 g salzsaures Triaethylamin, das sind 97% Ausbeute. Die Abscheidung des Triaethylaminhydrochlorids war also nahezu quantitativ verlaufen.

Von den beiden erhaltenen Benzollösungen wurde jede für sich im Vakuumexikator über Paraffin verdunstet. Es hinterblieb eine dicke, braunschwarze Masse, aus der sich keine Krystalle abschieden, die aber auf Zusatz von Ligroin oder Aether einen festen Körper ausfallen liess, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Aether von schmieriger Beschaffenheit war. Nach dem Abpressen auf Ton erhielt ich ein grünlichweisses Pulver, unlöslich in Ligroin, Aether und in Wasser, leicht löslich aber in Benzol, Toluol und in Eisessig.

Die Ausbeute an Condensationsprodukt war keine schlechte. Ich erhielt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig nnd fällen daraus mit Wasser in der Kälte beinahe 23 g. Dasselbe sah aber absolut nicht krystallinisch aus und war verhältnismässig sehr schwer filtrierbar. Selbst nach öfterem Lösen in Eisessig oder in Benzol, Erwärmen mit Tierkohle und Fällen daraus mit Wasser bezw. Ligroin in der Kälte erhielt ich kein krystallinisch aussehendes Produkt, sondern immer nur einen grünlich-weissen amorphen Körper. Der Schmelzpunkt war nicht scharf. Die Substanz zersetzte sich zwischen 80—100° und starkem Aufschäumen (Gasentwicklung). Sie beginnt bei 80° zu erweichen und

ist gegen 95° geschmolzen. Schon nach 1—2 tägigem Liegen an der Luft wurde das grünlich weiss gefärbte Condensationsprodukt schmierig und verwandelte sich in eine harzartige Masse. Im Exikator über Schwefelsäure ist es dagegen lange vollkommen beständig.

Das Condensationsprodukt war frei von Halogen und Stickstoff.

Die Elementaranalyse ergab Resultate, aus denen sich keine passende Formel aufstellen liess:

1) 0,1240 g Substanz gaben 0,2710 g CO_2 [H_2O ging verloren].
2) 01232 g Substanz gaben 0,2665 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.
3) 0,1961 g Substanz gaben 0,4191 g CO_2 und 0,0905 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C =	59,59 %	58,99 %	58,28 %
H =	–	5,25 %	5,43 %.

Das Anhydrid der Adipinsäure $\begin{matrix} CH_2—CH_2—CO \\ CH_2—CH_2—CO \end{matrix}\rangle O$, das sich hätte bilden können, schmilzt zwischen 95—100° und verlangt:

56,25 % C und 6,25 % H.

Aus den Ergebnissen der Analysen konnte ich folgende Formel aufstellen:

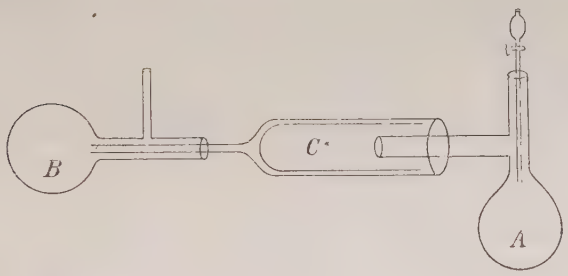
$$C : H : O = 2{,}1 : 2{,}3 : 1$$
$$\text{oder} = 6{,}3 : 6{,}9 : 3$$
$$= C_6H_7O_3.$$

Ausserdem sind die Eigenschaften und Löslichkeits-Verhältnisse des Adipinsäureanhydrids ganz andere als die unseres Condensationsproduktes aus Adipinylchlorid und Triaethylamin.

Bei einem zweiten Versuche, bei dem ich 31 g Triaethylamin (2 Mole) auf 1 Molekül = 28 g Adipinsäurechlorid-einwirken liess und bei dem ich unter vollständigem Abschluss

von Luft arbeitete und dann das braunschwarze Condensationsprodukt im Vakuum destillierte, erhielt ich einen festen krystallinischen Körper.

Hierzu bediente ich mich folgender Vorrichtung:



Die Apparatur besteht aus einem Fraktionskolben A von $^3/_4$ Liter Inhalt mit einer mindestens 2 cm weiten Ansatzröhre, welche in einen unten verengten Glascylinder C reicht, in dem sich eine gut anliegende Soxletthülse befindet zur Aufnahme des Triaethylaminchlorhydrats. Der unten verengte Glascylinder C reicht in einen Fraktionskolben B von $^3/_4$ Liter Inhalt, der zur Aufnahme der Benzollösung dient, in der sich das Condensationsprodukt vorfindet.

In diesem Kolben A wurden zu 31 g Triaethylamin — gelöst in 100 g absolut trockenem Benzol — 28 g Adipinsäurechlorid, ebenfalls in benzolischer Lösung, allmählich mit Hilfe eines Tropftrichters unter gutem Umschütteln zugegeben. Sämtliche Kolben müssen vorher vollständig trocken und die Luft durch einen scharf getrockneten Wasserstoffstrom verdrängt sein. Da äusserst heftige Reaktion stattfand, so musste Kolben A vorsichtig in eine Kältemischung gestellt werden. Nach Zugabe des Säurechlorids erhielt ich eine gelbbraun gefärbte Masse, die ich einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess. Sowohl während der Zeit des Stehens als auch während der Einwirkung, liess ich einen scharf getrockneten Wasserstoffstrom durch den Apparat gehen. Her-

nach wurde der Tropftrichter abgenommen und der Kolben A mit einem Kork, in dem sich eine Chlorcalciumröhre befindet, gut verschlossen und die ganze Apparatur so gestellt, dass Kolben A oben und Kolben B unten sich befinden; durch geeignetes Umschwenken kann man jetzt die ganze Masse leicht in den Cylinder C spülen.

Nachdem ich mehreremals mit heissem Benzol ausgewaschen hatte, hinterblieb im Cylinder C das salzsaure Triaethylamin nur noch ganz schwach gelb gefärbt zurück, während eine stark gelbbraun gefärbte Benzollösung durch das Soxlettfilter in den Kolben B filtriert war. Das Triaetylaminchlorhydrat wurde dann im Trockenschrank getrocknet, um es von noch anhaftendem Benzol zu befreien, dann in Wasser aufgelöst, wobei alles in Lösung, auf dem Wasserbad eingedampft und bei 120° getrocknet und gewogen. Die Ausbeute betrug 40,8 g salzsaures Triaethylamin, während 42,2 g verlangt sind, d. s. 96 % der Theorie.

Die stark gefärbte Benzollösung wurde bei vermindertem Druck vom grössten Teil des Lösungsmittels befreit, rasch in einen trockenen Fraktionskolben, der mit Wasserstoff gefüllt war, umgegossen und in kleinen Portionen im Vakuum destilliert, indem man durch die Kapillare des Fraktionskolbens Wasserstoff nachströmen liess. Es destillierte bei 10—15 mm Druck zwischen 200 und 210° eine beinahe farblose Flüssigkeit über. Dieselbe erstarrte meist schon im Ansatzrohre des Fraktionskolbens, weshalb man sich bei dieser Destillation zweckmässig eines Säbelkolbens bedient. Auf Ton gepresst, war der beinahe farblose Körper, der mit einer gelblichbraunen Masse durchsetzt war, von schmieriger Beschaffenheit. Das Condensationsprodukt wurde daher mit Aether behandelt, wobei die schmierigen Anteile, die nur in äusserst geringer Menge vorhanden waren, entfernt wurden, während eine beinahe farblose feste Krystallmasse zurückblieb die nach dem Lösen in Benzol und kurzem Erwärmen mit

Tierkohle beim Verdunsten des Benzols im Vakuumexikator über Paraffin beinahe ganz farblose Krystalle hinterliess, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Benzol und Aether den Schmelzpunkt 141—142° zeigten.

Zur Analyse wurde der Körper nochmals aus heissem Benzol umkrystallisiert, worauf er den Schmelzpunkt 141° zeigte. Das Condensationsprodukt ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Aether, ferner in Sodalösung und in Alkalilauge. Löslich dagegen in Benzol, Toluol, Eisessig und Alkohol, ferner löst es sich allmählich vollständig in starker rauchender Salzsäure.

Die Ausbeute ist sehr schlecht. Aus 50 g Adipinylchlorid erhielt ich durchschnittlich 2—3 g Condensationsprodukt, d. s. 10—15 %. Die Ausbeute wird hauptsächlich durch eine Verkohlung der Substanz bei der Destillation herabgedrückt. Die Verkohlung lässt sich auch dann nicht vermeiden, wenn man ganz kleine Portionen selbst im Hochvakuum bei 0,1—0,2 mm destilliert.

Eine qualitative Probe ergab, dass der Körper sowohl von Stickstoff als auch von Halogen frei war.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1) 0,2342 g Substanz gaben 0,5596 g CO_2 und 0,1145 g H_2O.
2) 0,3241 g Substanz gaben 0,7786 g CO_2 und 0,1594 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$[C_6H_8O_2Cl_2—2HCl] \times$		
$= [C_6H_6O_2] +$	I.	II.
C = 65,45 %	65,18 %	65,54 %
H = 5,45 %	5,43 %	5,46 %.

Um festzustellen ob dem Condensationsprodukt die Formel $C_6H_6O_2$ oder ein Vielfaches derselben zukommt, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung des Produktes ausgeführt mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung reinen Benzols.

Gelöste Substanz I = 0,1288 g
Gelöste Substanz I + II = 0,3275 g.

Lösungsmittel: 17 g thiophenfreies Benzol.
Gefrierpunktserniedrigung ad I = 0,196°
Gefrierpunktserniedrigung ad II = 0,458°
Konstante des Benzol: 4900.
Gefundenes Molekulargewicht: 190, 206.
Berechnetes Molekulargewicht: 220.

Die Gefrierpunktserniedrigung geschmolzenen Phenols im *Eykmann'schen* Apparat ergab folgende Werte:

Gelöste Substanz I = 0,1776 g
Gelöste Substanz I + II = 0,3748 g
Lösungsmittel: 10,85 reines Phenol.
Gefrierpunktserniedrigung ad I = 0,5°
Gefrierpunktserniedrigung ad II = 1,2°
Konstante des Phenols: 7500.
Gefundenes Molekulargewicht: 234, 216.
Berechnetes Molekulargewicht: 220.

Es kommt also dem Condensationsprodukt aus Adipinylchlorid und Triaethylamin (141°) die Formel $C_{12}H_{12}O_4$ zu.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Adipincondensationsprodukt.

2 g des Adipincondensationsproduktes wurden mit 5 g Phenylhydrazin (4 Moleküle entsprechend 4 CO Gruppen) versetzt und drei Stunden lang auf gelinde siedendem Wasserbade erwärmt, bis der Körper vollständig in Lösung gegangen war. Dabei entstand eine rotbraun gefärbte dicke Reaktionsmasse, die beim Stehen in der Kälte allmählich fest wurde. Dieselbe wurde mit 50 g kaltem Wasser und wenig Essigsäure versetzt, wobei ein gelblich weisser Körper ausfiel, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit verdünnter Essigsäure schmierige Beschaffenheit zeigte. Mit Aether übergossen, schied sich eine gelblichweisse Krystallmasse aus, die sich körnig anfühlte, nicht schmierig war und nach dem Trocknen auf Ton sich bei 145° zersetzte. Nach einmaligem Umkry-

stallisieren aus einer Mischung von Benzol und Aceton schmilzt das Phenylhydrazon unscharf gegen 158 bis 160°. Nach nochmaligem Lösen in Pyridin und Fällen mit Ligroin in der Kälte erhielt ich 1,5 g (50 % Ausbeute) eines weissen krystallinischen Körpers, der den Schmelzpunkt 182—184° zeigte.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0,1232 g Substanz gaben 0,3231 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.
2. 0,1223 g Substanz gaben 0,3234 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.
3. 0,1045 g Substanz lieferten bei 20° und 730 mm Druck 13,6 ccm Stickstoff.
4. 0,0900 g Substanz lieferten bei 15° und 760 mm Druck 11 ccm Stickstoff.

	Berechnet für:	Gefunden:			
das Dihydrazon $C_{24}H_{24}O_2N_4$		I.	II.	III.	IV.
C	= 72,00 %	71,67 %	72,11 %	—	—
H	= 6,00 %	6,40 %	6,35 %	—	—
N	= 14,00 %	—	—	14,35 —	14,45 %
O	= 8,00 %	—	—	—	—
Summa	= 100 %				

Um festzustellen, ob dem Phenylhydrazon die Formel $C_{12}H_{12}ON_2$ oder $C_{24}H_{24}O_2N_4$ zukommt, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung des Produktes ausgeführt und zwar mit Hilfe der Siedepunktserhöhung reinen Acetons.

Substanz I = 0,1235 g
Substanz I + II = 0,3106 g
Lösungsmittel: 20 g reines Aceton.
Siedepunktserhöhung ad I = 0,027°
Siedepunktserhöhung ad II = 0,07°.
Konstante des Acetons: 1670.
Berechnetes Molekulargewicht: 400.
Gefundenes Molekulargewicht: 382, 372.

Es kommt also dem Phenylhydracon vom Schmelzpunkt 182—184° die Formel $C_{24}H_{24}N_2O_4$ zu.

Das Hydrazon ist ausser in Benzol, Aceton, Pyridin auch leicht löslich in Methyl- und in Aethylalcohol, ferner in Chloroform und in Eisessig. Unlöslich dagegen in Aether und Ligroin. Die Lösung des Phenylhydrazons in concentrierter Schwefelsäure giebt mit Ferrichlorid bezw. Kaliumbichromat charakteristische Färbungen.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Adipincondensationsprodukt bildet sich stets nur ein Dihydrazon vom Schmelzpunkt 182—184°. In diesem Phenylhydrazon sind noch zwei CO-Gruppen vorhanden, die nicht Phenylhydrazin reagierten, trotzdem ich auch versuchte, 4 Mole Phenylhydrazin (oder etwas Ueberschuss) entsprechend 4 Carbonylgruppen auf das Adipincondensationsprodukt einwirken zu lassen. Es gelang mir aber nicht, noch ein zweites Phenylhydrazon zu isolieren. Die ätherische Lösung (Filtrat von Dihydrazon) war rotbraun gefärbt und hinterliess nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers eine zähe, rotbraune, kolophoniumartige Masse in allerdings nur geringer Ausbeute, die in krystallinischem Zustand zu erhalten und zu reinigen, mir nicht gelang.

Die Frage, ob in dem entstandenen Dihydrazon die beiden Phenylhydrazinreste in 1. 2. Stellung sich befinden oder nicht, gab Veranlassung, mit dem Körper die *v. Pechmann'sche* Osazonreaktion anzustellen.

Einige Krystalle des Dihydrazons wurden mit Alcohol befeuchtet und nach Zusatz weniger Tropfen Eisenchlorid kurze Zeit erwärmt und nach dem Erkalten mit Aether überschichtet. Der Aether wurde nur schwach schmutzig braun gefärbt. Einige Krystalle des Dihydrazons wurden ferner in Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen Kaliumbichromatlösung kurze Zeit schwach erwärmt. Es trat zwar eine Rotfärbung auf, diese ging aber nicht in den Aether über, der

darüber geschichtet wurde. Zur Kontrolle wurde die Osazonreaktion mit ungefähr der gleichen Menge Acetylvalerianylosazon sowohl mit Eisenchlorid in alcoholischer Lösung als auch mit Kaliumbichromatlösung in Eisessig ausgeführt. Das Acetylvalerianylosazon gab die Osazonreaktion sofort, der darüber geschichtete Aether wurde tief bourdeauxrot gefärbt. Es ist also durch die angeführte Reaktion unwahrscheinlich gemacht, dass das erhaltene Dihydrazon ein Osazon ist.

Einwirkung von 20% Wasserstoffsuperoxyd auf das Adipincondensationsprodukt.

2 g Adipincondensationsprodukt wurden in 20 g Perhydrol, das mit einigen Tropfen Alkalilauge versetzt war, allmählich eingetragen. Unter stürmischer Gasentwicklung und ziemlich grosser Erwärmung ging der Körper alsbald in Lösung. Nach dreistündigem Stehen wurde die klare Lösung unter Kühlung angesäuert, wobei sofort ein weisser krystallinischer Körper in grosser Menge ausfiel. Ich liess einige Stunden in der Kälte stehen und saugte dann ab. Nach einmaligem Umkristallisieren aus wenig heissem Wasser und etwas Tierkohle erhielt ich eine beinahe farblose Krystallmasse vom Schmelzpunkt 170—171°. Die Ausbeute betrug nach einmaligem Umkrystallisieren 1,1—1,2 g. Die Mutterlauge hinterliess nach dem Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade nur noch eine ganz unbedeutende Menge der Säure. Statt mit Perhydrol ist die Reaktion auch mit Natriumsuperoxyd ausführbar. Zu diesem Zwecke übergiesst man die Substanz mit der zehnfachen Menge Wasser und trägt allmählich unter beständigem Umrühren mit einem Glasstab 5,0 g Natriumsuperoxyd ein. Unter starker Erwärmung und Gasentwicklung ging die Substanz sofort in Lösung, aus der das Natriumsalz der Säure allmählich auskrystallisiert. Nach dem Ansäuren mit Salzsäure unter guter Abkühlung erhielt ich dann die Säure selbst.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

1) 0,0975 g Substanz gaben 0,2158 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.
2) 0,1177 g Substanz gaben 0,2590 g CO_2 und 0,0666 g H_2O.
3) 0,1155 g Substanz gaben 0,2576 g CO_2[H_2O ging verloren].

Berechnet für:	Gefunden:		
$[C_5H_7O_2]\times$	I.	II.	III.
C = 60,60 %	60,36 %	60,13 %	60,70 %
H = 7,00 %	6,49 %	6,38 %	—

Aus den Ergebnissen der Analyse lässt sich die Formel $[C_5H_7O_2]\times$ aufstellen. Die Molekulargewichtsbestimmung des Körpers mit Hilfe der Siedepunktserhöhung reinen Acetons ergab folgende Resultate:

Gelöste Substanz I = 0,1230 g
Gelöste Substanz I + II = 0,2220 g
Lösungsmittel: 20 g reines Aceton.
Siedepunktserhöhung ad I = 0,055°
Siedepunktserhöhung ad II = 0,09°.
Konstante des Acetons: 1600.
Berechnetes Molekulargewicht: 198
$= (C_5H_7O_2)_2 = C_{10}H_{14}O_4$.
Gefundenes Molekulargewicht: 187, 206.

Das Oxydationsprodukt vom Schmelzpunkt 171° löst sich leicht in heissem Wasser, ferner in Alkalilauge, wobei, wenn die Lösung concentriert genug war, ein schön krystallisiertes Alkalisalz ausfällt; es ist ausserdem löslich in Sodalösung unter Aufbrausen, in Methyl- und in Aethylalcohol, sowie in Aceton. Unlöslich ist die Säure in Benzol, Aether, Ligroin, in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Mit Bromwasser durchgeschüttelt, wird die Säure momentan farblos. Ebenso wird die Säure mit Kaliumpermanganat und Soda augenblicklich entfärbt. Wenn man das Ammonsalz der Säure, erhalten durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak, mit Lösungen von Bleiacetat, Baryumchlorid, Calciumchlorid, Zinkacetat, Quecksilberchlorid zusammenbringt, so erhält man Niederschläge der betreffenden Salze.

Titration der Säure vom Schmelzpunkt 171°.

0,5113 g Substanz verbrauchten mit $^1/_{10}$ normal Kalilauge titriert, 44,1 ccm $^1/_{10}$ normal Lauge.

Diese 44.1 ccm entsprechen 0,2598 g KOH, während die Theorie für eine zweibasische Säure 0,2890 g KOH und für eine einbasische Säure 0,1446 g KOH verlangt. Die Säure dürfte somit zweibasisch sein.

Darstellung des Bleisalzes der Dicarbonsäure.

0,5 g der Dicarbonsäure (171°) wurden durch Kochen mit einer ammoniakalischen Lösung in das Ammonsalz übergeführt. Nach dem Verjagen des Ammoniaks wurde überschüssige Bleiacetatlösung hinzugefügt. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag aus, der allmählich hellgrün wurde. Derselbe wurde auf die Nutsche gebracht, zuerst mit heissem Wasser, dann mit Alcohol und Aether gereinigt. Der Niederschlag löst sich, wenn auch schwer in heissem Wasser, ein Umkrystallisieren war aber doch nicht ratsam. Die Ausbeute an Bleisalz betrug 0,7 g. Ein Gewichtsverlust war nicht zu konstatieren, wenn man die Substanz bei 100° trocknet.

Bleibestimmung:

1) 0,1495 g Substanz lieferten 0,1099 g $PbSO_4$
2) 0,1372 g Substanz lieferten 0,0985 g $PbSO_4$

Gefunden		Berechnet für $Pb(C_{10}H_{12}O_4)$
I.	II.	
50,21 %	49,73 %	51,11 %.

Einwirkung von Ozon auf die Dicarbonsäure.

0,5 g der Säure vom Schmelzpunkt 171° wurden in 30 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und ungefähr 8 Stunden lang Ozon hindurchgeleitet. Nach dem Absaugen der Tetrachlorkohlenstofflösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb eine weisse Krystallmasse, die sich als Ausgangsmaterial erwies (171°).

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Dicarbonsäure vom Schmelzpunkt 171°.

1 g der Dicarbonsäure wurde in 20 ccm Wasser gelöst, verdünnte Sodalösung hinzugefügt, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt und allmählich solange mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis nach längerem Erhitzen die rote Farbe des Permanganats nicht mehr verschwand. Hierauf wurde der Permanganatüberschuss mit Alcohol entfernt und die farblos gewordene Flüssigkeit nach dem Erkalten vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert. Nach öfterem Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser wurde die farblose Lösung angesäuert, wobei auch in der Kälte nach längerem Stehen keine Krystalle sich abschieden. Nach mehrmaligem Ausaethern, Trocknen und Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine Krystallmasse, die von schmieriger Beschaffenheit war. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhielt ich eine beinahe farblose Krystallmasse, die unscharf zwischen 156° und 168° schmolz. Das Oxydationsprodukt löst sich in Wasser und in Alkalilauge, ferner in Sodalösung unter Aufbrausen. Es gelang mir aber auch nach öfterem Umkrystallisieren nicht, die Säure in reiner Form daraus zu erhalten.

Einwirkung von Orthophenylendiamin auf das Adipincondensationsprodukt (141°).

2 g Adipincondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 141° wurden in 96% Alcohol unter gelindem Erwärmen gelöst und dazu eine wässerige Lösung von 1,9 g Ortophenylendiaminchlorhydrat gegeben und eine Lösung von 1.9 g Aetzkali hinzugefügt. Das Ganze blieb klar und liess sowohl nach mehrtägigem Stehen, als auch nach Zugabe von etwas Alcohol und verdünnter Kalilauge beim Erwärmen auf dem Wasserbade keinen Niederschlag ausfallen.

Adipinchlorid und Pyridin.

Zu 16 g destilliertem und getrocknetem Pyridin, — gelöst in 50 g Benzol — lässt man unter Kühlung mit Eis durch einen mit Chlorcalciumrohr versehenen Tropftrichter 18 g Adipinchlorid unter häufigem Umschütteln des Kolbens allmählich hinzufliesen. Die feuchte Luft wurde durch einen gut getrockneten Wasserstoffstrom vertrieben. Schon der erste Tropfen Adipinchlorid erzeugte einen rein weissen Niederschlag von salzsaurem Pyridin. Nach Beendigung der Reaktion erhielt ich eine reinweisse Krystallmasse, die nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade und eintägigem Stehen im Wasserstoffstrom filtriert wurde. Die Benzollösung hinterliess nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen ganz geringen öligen Rückstand, der aus Pyridin bestand.

Das feste Condensationsprodukt wurde mit Wasser digeriert, wobei alles in Lösung ging. Nach eintägigem Stehen schieden sich aus der Lösung farblose Krystalle ab, die sich beim Abkühlen noch stark vermehrten. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Umkrystallisieren aus heissem Wasser charakterisierte sich die Krystallmasse durch den Schmelzpunkt 151° als Adipinsäure. Das Filtrat von der Krystallmasse hinterliess nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine hygroskopische Masse von salzsaurem Pyridin, das nach dem Versetzen mit Alkalilauge mit Wasserdämpfen quantitativ übergetrieben werden konnte. Das Adipincondensationsprodukt (141°), wie es bei der Einwirkung von Triaethylamin auf Adipinchlorid entsteht, konnte hier also nicht beobachtet werden.

Einwirkung von Zinkspähnen auf Adipinchlorid in Aether.

In einem trockenen mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben wurden 10 g Adipinchlorid mit 50 g absolutem Aether übergossen und 15 g getrocknete Zinkspähne hinzugefügt. Da nach ½stündigem Stehen bei

gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Reaktion eintrat, wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei die ätherische Lösung allmählich sich gelb färbte. Dieselbe wurde nach eintägigem Stehen abfiltriert, das gebildete Chlorzink mit Petrolaether gefällt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es hinterblieb eine gelbgefärbte, nicht mehr stechend riechende Flüssigkeit, die bei 20 mm Druck zwischen 240 – 245° überging und eine strohgelb gefärbte Flüssigkeit darstellte. Ihr Siedepunkt und das Analysenresultat charakterisierten sie als den Diaethylester der Adipinsäure. Die Ausbeute war keine schlechte, sie betrug 6 g das sind 60% der Theorie.

Die Analyse ergab aus 0,2030 g Substanz 0,4406 g CO_2 und 0,1700 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$	Gefunden:
C = 59,40%	C = 59,19%
H = 8,91%	H = 9,30%

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

A. Einleitung und theoretischer Teil 5

B. Experimenteller Teil 35

I. Darstellung von p.-Nitrophenylacetylchlorid 35

II. p.-Nitrophenylacetylchlorid und Triaethylamin 36

1) Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitropyronon . . 38

2) „ „ 20% Kalilauge auf Nitropyronon . . 39

3) „ „ Phenylhydrazin auf Di-p-nitrophenylaceton 40

4) Reduktionsversuche mit Nitropyronons 41

5) Nitropyronon und Ammoniak 42

III. Crotonylchlorid und Triaethylamin 43

IV. Isobutyrylchlorid und Triaethylamin 45

1) Dimethyl-keten-triaethylium und Salzsäure 47

2) „ „ „ und Semicarbazidchlorhydrat 48

3) „ „ „ und Aethylmagnesiumbromid 48

4) „ „ „ und Kaliumpermanganat . . 48

V. Phenylchloracetylchlorid und Triaethylamin 50

1) Phenyl-chlor-keten-triaethylium und Wasser 52

2) „ „ „ „ und Salzsäure 53

3) „ „ „ „ und Semicarbazidchlorhydrat 53

4) „ „ „ „ und Phenylhydrazin . 54

VI. Chloracetylchlorid und Triaethylamin 54

VII. p-Diketo-tetramethyl-cyclobutan und Ammoniak 56

1) Spaltung des Imino-keto-tetramethylcyclobutans . . . 58

2) Imino-keto-tetramethyl-cyclobutan und Phenylhydrazin . 58

VIII. p-Diketo-tetramethyl-cyclobutan und Aethylmagnesiumbromid 59

IX. Adipinchlorid und Triaethylamin 62

1) Reaktion zwischen Phenylhydrazin und dem Adipincondensationsprodukt 68

2) Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und dem Adipincondensationsprodukt 71
3) Titration der Dicarbonsäure 73
4) Darstellung von Salzen der Dicarbonsäure 73
5) Einwirkung von Ozon auf die Dicarbonsäure 73
6) „ „ Kaliumpermanganat auf die Dicarbonsäure 74
7) Einwirkung von Orthophenylendiaminchlorhydrat auf das Adipincondensationsprodukt 74
8) Adipinchlorid und Pyridin 75
9) Adipinchlorid und Zinkspähne 75